

H_2^+ in intensiven Lichtfeldern

Eine experimentelle Untersuchung

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Karsten Sändig
aus Chemnitz

München, den 29. März 2000

- 1. Gutachter : Prof. Dr. T. W. Hänsch
- 2. Gutachter : Prof. Dr. W. Zinth

Tag der mündlichen Prüfung : 25.07.2000

Zusammenfassung

Die Theorie der lichtinduzierten Potentiale (LIP) beschreibt die Wechselwirkung von Molekülen mit starken Laserfeldern und gibt dabei ein anschauliches Verständnis für die auftretenden Phänomene. Aus der Motivation heraus, einen experimentellen Nachweis für die Voraussagen der Theorie der lichtinduzierten Potentiale zu erbringen, wurden diese exemplarisch erstmals am H_2^+ , dem einfachsten existierenden Molekül untersucht.

Obwohl das System H_2^+ , also zwei Protonen und ein Elektron, zusammen mit einem intensiven Lichtfeld zunächst sehr einfach erscheinen mag, sind doch die zu erwartenden Phänomene vielfältig. In besonderen Maße hinterlassen die lichtinduzierten Potentiale z.B. bei der Photodissoziation ($\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}$) ihre Signatur. Im hier untersuchten Intensitätsbereich bis etwa 10^{14} W/cm^2 genügt die Betrachtung der lichtinduzierten Potentiale, die aus dem bindenden elektronischen Grundzustand $1s\sigma_g$ und dem ersten angeregten antibindenden Zustand $2p\sigma_u$ hervorgehen. So können durch die Theorie der lichtinduzierten Potentiale Aussagen über die Photodissoziationswahrscheinlichkeit bei hohen Intensitäten getroffen werden. Abhängig von der energetischen Lage des besetzten Vibrationszustandes des H_2^+ weicht demnach die Photodissoziationswahrscheinlichkeit von der mit der Intensität proportional wachsenden Dissoziationswahrscheinlichkeit, die man durch Störungsrechnung erster Ordnung erhält, ab:

1. Für Vibrationsniveaus unterhalb der vermiedenen Kreuzung der lichtinduzierten Potentiale wächst die Dissoziationsrate stärker an. Befindet sich das Maximum der Potentialbarriere oberhalb der Energie des Vibrationszustandes so ist die verstärkte Dissoziation durch einen Tunnelprozeß möglich. Senkt sich die Potentialbarriere unter die Energie des Vibrationszustandes, dann kann das Molekül nahezu ungehindert dissoziieren.
2. Die Dissoziationsrate für die Vibrationsniveaus unmittelbar im Bereich des Kreuzungspunktes ist maximal, unterscheidet sich aber nur marginal von der zur Intensität proportionalen Dissoziationsrate.
3. Vibrationszustände oberhalb der vermiedenen Kreuzung können durch ein bindendes lichtinduziertes Potential stabilisiert werden. Die Dissoziationsrate sollte dadurch in manchen Intensitätsintervallen mit steigender Intensität fallen.

Experimenteller Zugang zu den Dissoziationswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Vibrationsniveaus konnte durch die Detektion der Fragmente mit hoher kinetischer Energieauflösung gewonnen werden.

Das Wasserstoff-Molekülion H_2^+ wurde durch Gasentladung in einem Duoplasmatron erzeugt, das sich auf einem Potential von 11,1 kV befand. Durch Massenselektion und starke Kollimation konnte ein monochromatischer, $50 \mu\text{m}$ breiter H_2^+ -Molekülstrahl erzeugt werden. Dieser wurde mit einem Laserstrahl gekreuzt. Das Projektionsbild der neutralen Photo-

fragmente wurde mit einem Multikanalplatten-Detektionssystem, das sich in Molekülstrahlrichtung 80 cm hinter dem Wechselwirkungsbereich mit dem Laser befand, aufgenommen. Aus diesem Projektionsbild kann die Energie- und Winkelverteilung der Photofragmente bestimmt werden. Durch erhebliche Verbesserung des Kollimationsverhältnisses des Molekülstrahls um einen Faktor 250 gelang es innerhalb dieser Arbeit, die Photofragmente des H_2^+ aus verschiedenen Vibrationsniveaus aufzulösen.

Für den Rückschluß auf die Dissoziationswahrscheinlichkeiten in starken Feldern aus den experimentellen Daten ist die Kenntnis der Population der rovibronischen Zustände des H_2^+ im Strahl nötig. Dazu wurde mit dem beschriebenen Aufbau ein Photodissoziationsexperiment mit niedriger Intensität $I \leq 2,5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ durchgeführt. Aus dem Projektionsbild und durch die Berechnung der Wirkungsquerschnitte für die Photodissoziation konnte die Population der rovibronischen Zustände ermittelt werden. Anhand dessen bestätigte sich die Annahme, daß in der Ionenquelle H_2^+ hauptsächlich durch Elektronenstoßionisation des neutralen H_2 entsteht.

Mit einem Experiment mit ns-Pulsen eines frequenzverdoppelten YAG-Lasers wurden quasistatische lichtinduzierte Potentiale, deren zeitliche Änderung sich langsam auf der Zeitskala einer Vibrationsperiode des Moleküls vollzieht, untersucht. Die Moleküle erfuhren beim Durchflug durch den Fokus Pulse mit Längen $\geq 10 \text{ ps}$ und Spitzenintensitäten bis zu $2,5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Das Experiment wurde mit intensitätsabhängigen und intensitätsunabhängigen Wirkungsquerschnitten, also mit lichtinduzierten Potentialen und nach Störungsrechnung erster Ordnung simuliert. Es zeigte sich annähernde Übereinstimmung mit den Voraussagen der Theorie lichtinduzierter Potentiale. Die Ergebnisse der Simulation mit Störungsrechnung hingegen, sagten bezüglich der Vibrationsquantenzahl $v = 4$ verglichen mit den gemessenen Daten deutlich zu wenig Fragmente vorher. Dadurch wurde ein experimenteller Beweis für die erste der drei Aussagen der Theorie lichtinduzierter Potentiale bezüglich der Dissoziationsrate erbracht.

Für eine Beobachtung des Stabilisierungseffektes sind kurze Anstiegs- und Abfallszeiten der Intensität in der Größenordnung einiger Schwingungsperioden des H_2^+ erforderlich. Daher wurden Experimente mit fs-Pulsen bei Wellenlängen von 785 nm und 392 nm durchgeführt. Mit der höheren Leistung der verwendeten Femtosekundenpulse konnten Spitzenintensitäten von $1,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bei Fokusdurchmessern erreicht werden, die größer als der Molekülstrahlquerschnitt von $50 \mu\text{m}$ waren, wodurch der Intensitätsvolumeneffekt eingeschränkt werden konnte. Darüberhinaus erlaubten die großen Foki im Zusammenhang mit der kurzen Pulsdauer das Sichtbarmachen intensitätsabhängiger Wirkungsquerschnitte direkt und ohne Simulation durch Vergleich von Messungen, die bei gleicher Pulsenergie, aber unterschiedlicher Pulslänge und damit unterschiedlicher Intensität aufgenommen wurden. Dadurch konnten auch kleine nichtlineare Effekte nachgewiesen und systematische Fehler ausgeschlossen werden. Hier zeigt sich ein deutlicher Vorteil des Nachweises lichtinduzierter Potentiale am H_2^+ gegenüber Experimenten, die an H_2 ausgeführt wurden, wo diese Methode aufgrund des in der Intensität nichtlinearen Bildungsprozesses des H_2^+ nicht anwendbar ist.

Bei allen Pulsenergien konnte deutlich der Effekt (1) der verstärkten Dissoziation bei niedrigen Vibrationsquantenzahlen beobachtet werden. Zusätzlich zeigt sich hier eine zunehmende Verschiebung der Photofragmentenergien niedriger Vibrationsquantenzahlen mit steigender Intensität hin zu niedrigeren Fragmentenergien. Dies ist auf die mit der Verbreiterung des lichtinduzierten Potentialtrogos verbundene energetische Absenkung der Vibrationsniveaus zurückzuführen.

Ebenso zeigt sich Effekt 2 bei allen Messungen darin, daß die Anzahl der Fragmente der vermiedenen Kreuzung am nächsten liegenden Vibrationsniveaus ($v = 9$ bei 785 nm und $v = 6$ bei 392 nm) unabhängig von der Pulslänge bei jeweils gleicher Pulsenergie war.

Der Einphotonen-Stabilisierungseffekt konnte erstmals experimentell nachgewiesen werden. Beim Vergleich von Messungen unterschiedlicher Pulslänge bei einer Pulsenergie von 0,3 mJ und einer Wellenlänge von 785 nm bzw. 0,185 mJ bei 392 nm wurden weniger Fragmente bei höherer Intensität im Dissoziationsenergiebereich von $v = 11$ bzw. $v = 8$ detektiert. Eine erhöhte Anzahl von Photofragmenten bei einer Messung mit kürzeren Pulsen im energetischen Bereich, in dem Fragmente von $v = 4$ und $v = 5$ unter Absorption zweier Photonen zu erwarten sind, wurden beim Vergleich zweier Messungen mit 1,0 mJ Pulsenergie gefunden. Jedoch liegt die hier beobachtete Wahrscheinlichkeit der Zweiphotonenabsorption weit unter der in Experimenten, die am neutralen H_2 durchgeführt wurden. Photofragmente unter Absorption von mehr als zwei Photonen wurden generell nicht beobachtet.

Die Winkelverteilung von Fragmenten niedriger Vibrationsniveaus ist deutlich schmaler im Vergleich zur „klassischen“ \cos^2 -Verteilung, die hier auch für Fragmente höherer Vibrationsquantenzahlen beobachtet wird. Dies ist eine weitere Folge der progressiv nichtlinearen Abhängigkeit der Photodissoziationswahrscheinlichkeit von der Intensität. Der Vergleich von Messungen gleicher Intensität aber unterschiedlicher Pulslänge zeigt keine Unterschiede in der Winkelverteilung. Daraus kann geschlossen werden, daß die Ausrichtung der Moleküle aufgrund eines im Molekül induzierten Dipolmomentes keine wesentliche Auswirkung auf die Winkelverteilung der Fragmente hat, und der Effekt deshalb klein ist.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 3 |
| 2 | Moleküle in intensiven Lichtfeldern | 7 |
| 2.1 | Theorie | 7 |
| 2.2 | Überblick über themenverwandte Arbeiten | 14 |
| 3 | Verwendete Lasersysteme | 19 |
| 3.1 | Auswahl des geeigneten fs-Lasersystems | 19 |
| 3.2 | CPA-Femtosekunden-Lasersystem | 20 |
| 3.2.1 | Femtosekundenoszillator | 20 |
| 3.2.2 | Pumplaser für den Femtosekundenoszillator | 21 |
| 3.2.3 | Pumplaser für den Nachverstärker | 21 |
| 3.2.4 | Nachverstärker | 22 |
| 3.2.5 | Diagnostik zur Pulscharakterisierung | 26 |
| 3.3 | Optischer Aufbau zur Messung mit UV-Femtosekundenpulsen | 28 |
| 3.4 | Nd:YAG-Laser | 33 |
| 4 | Die Ionenstrahlapparatur | 35 |
| 4.1 | Ionenquelle: Herstellung des H_2^+ -Molekülions | 36 |
| 4.2 | Ionenoptik | 37 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.3 | Detektion der Photodissoziationsfragmente | 40 |
| 5 | Experimentelle Ergebnisse | 45 |
| 5.1 | Bestimmung der Zustandsbesetzung im H_2^+ | 45 |
| 5.2 | Messung und Simulation eines Experiments mit ns-Pulsen | 55 |
| 5.3 | Messungen mit fs-Pulsen bei 785 nm | 64 |
| 5.4 | Messung mit fs-Pulsen bei 392 nm | 80 |
| 6 | Ausblick | 85 |
| | Literaturverzeichnis | 87 |
| A | Transmissionswahrscheinlichkeiten | 91 |
| B | Bei Phys. rev. Lett. veröffentlichter Artikel | 95 |

Kapitel 1

Einleitung

Der Laser an sich hat in unserer heutigen Zeit seine Bedeutung als spektroskopisches Werkzeug schon weit übertroffen, obwohl zur Zeit seiner Erfindung seine heutigen Anwendungsmöglichkeiten noch nicht abgeschätzt werden konnten. Heute dagegen hat er in vielen Bereichen der Technik Einzug gehalten. Je nach Anwendung werden dabei seine Kohärenz, sein definiertes Strahlprofil und die Möglichkeit der Bereitstellung hoher räumlicher Leistungsdichten genutzt.

Die Eigenschaften des Laserlichts aus modengekoppelten Kurzpulslasern sind überaus beeindruckend. Die Länge von in Femtosekundenoszillatoren erzeugten Pulsen unterscheidet sich in ihrem Verhältnis zur Länge eines Herzschlages etwa um den gleichen Faktor wie die Länge eines Herzschlages zum Alter des Universums. Nachverstärkte Femtosekundenpulse haben, wenn auch nur für die kurze Zeit ihrer Pulsdauer, eine Leistung, die dem Vielfachen eines großen Kraftwerkes entspricht. Diese riesige Leistung kann durch Fokussierung auf kleinste Volumina konzentriert werden.

Das volle Anwendungspotential dieser Laser zeichnet sich dabei bis jetzt nur in groben Umrissen ab. Um dieses ausnutzen zu können, ist insbesondere das Studium der Wechselwirkung intensiver Laserpulse mit Materie durch experimentelle und theoretische Untersuchungen erforderlich.

Andererseits haben ultrakurze Pulse für die Spektroskopie selbst schon eine enorme Bedeutung gewonnen. So erlauben Femtosekundenpulse durch Anregungs- Abfrageexperimente die direkte Beobachtung von Prozessen auf dieser extrem kurzen Zeitskala. Somit gelang z.B. die Untersuchung des zeitlichen Ablaufes chemischer Reaktionen. Ahmed Zewail wurde für seine Pionierarbeit auf diesem Gebiet im vergangenen Jahr mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Er konnte z.B. nachweisen, daß beim Ablauf chemischer Reaktionen zunächst z.T. Zwischenverbindungen gebildet werden [Zew98]. Die Untersuchungen Zewails wurden von Experimenten an Molekülstrahlen auf Cluster und Oberflächen ausgedehnt, was u.a. zum besseren Verständnis und zur Weiterentwicklung von Katalysatoren

beigetragen hat [Nor99].

Über das Studium der involvierten Prozesse in chemischen Reaktionen und deren Katalyse hinaus, ist es wünschenswert, diese auf ein gewünschtes Endprodukt zu lenken. Erste Versuche zur Bildung oder zum Spalten einer chemischen Bindung durch Einstrahlen monochromatischen Lichtes dessen Frequenz der Mode der jeweiligen Bindung entspricht, waren jedoch nicht erfolgreich [Ger98]. Die Selektivität für eine bestimmte Bindung geht dabei durch eine zu schnelle intramolekulare Energieverteilung verloren. Weitere theoretische Ansätze bedienen sich der Quanteninterferenz [Bru95] („Coherent Control“). Beispielsweise führt die gleichzeitige Einphotonen- und Dreiphotonenanregung eines Moleküls dazu, daß verschiedene Reaktionswege miteinander interferieren. Durch die Wahl der Phase zwischen den beteiligten Lasern kann durch konstruktive Interferenz des Weges, der zum gewünschten Endprodukt führt, dessen Bildung verstärkt werden. Eine weitere vorgeschlagene Technik ist die Umbesetzung molekularer Zustände durch mehrere Pulse auf der Zeitskala vibronischer Bewegungen [Tan85]. Dies konnte schon durch einige Experimente exemplarisch nachgewiesen werden [Her94], [Bau91]. Die Verwendung beliebiger Pulsformen zur Optimierung chemischer Reaktionen kann als eine Verallgemeinerung des Einstrahlens einer Sequenz von Pulsen angesehen werden. Da bei komplexeren Molekülen die Wahl des Pulsverlaufes mit theoretischen Methoden große Schwierigkeiten bereitet, wurde in einigen Experimenten zur Demonstration die optimierte Pulsform zur bevorzugten Generierung eines Reaktionsproduktes experimentell mit einem evolutionären Algorithmus bestimmt [Ger98], [Zar98].

Eine andere Herangehensweise zur Steuerung chemischer Reaktionen ist die geometrische Orientierung von Reagenten. Die Ausrichtung von Molekülen zueinander kann dabei z.B. durch ein externes elektrisches Feld [Loe90] oder durch linear polarisiertes Laserlicht [Loe94] erreicht werden.

Weiterhin kann die hohe Leistung von Kurzpulslasern bis in den Multigigawattbereich genutzt werden. Durch Fokussierung solch hoher Leistungen entstehen elektrische Feldstärken, die etwa nur noch eine Größenordnung kleiner sind als die Feldstärken im Molekül im Bereich der Bindung. In Folge dessen entstehen neue lichtinduzierte Potentialkurven, in denen die Moleküldynamik gegenüber der im ungestörten Molekül grundlegend verändert ist. Damit könnten sich ebenfalls neue Wege zur Steuerung chemischer Reaktionen eröffnen [Geo77]. Beispielsweise kann die Dissoziation von Molekülen zur bevorzugten Bildung eines gewünschten Produktes beeinflußt werden [Ham90], [Che95].

Dazu ist das genaue experimentelle Studium aller involvierten Prozesse, die im Molekül-Licht-System auftreten, bzw. deren Vergleich mit theoretischen Vorhersagen essentiell. Die exemplarische Verwendung des einfachsten existierenden Moleküls H_2^+ erleichtert die eindeutige Interpretation der experimentellen Befunde oder ermöglicht diese erst.

Experimentelle Untersuchungen der Phänomene, die in H_2^+ bei Intensitäten im Bereich bis zu $1,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ maßgebend sind und deren Interpretation mit Hilfe lichtinduzierter Potentiale sind Gegenstand dieser Arbeit.

In ihrem Kapitel 2 soll die Theorie der lichtinduzierten Potentiale zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Licht und Molekül zunächst vorgestellt werden. Die unmittelbar daraus zu erwartenden Konsequenzen für die in dieser Arbeit untersuchte Photodissoziation von H_2^+ werden im Anschluß daran diskutiert. Ebenso wird auf theoretisch vorhergesagte Effekte, die nicht durch die lichtinduzierten Potentiale erfaßt werden, eingegangen. Im zweiten Abschnitt des Kapitels wird ein Überblick über themenverwandte theoretische und experimentelle Arbeiten gegeben.

Ausführungen zu den verwendeten Lasern, insbesondere zum fs-Lasersystem, befinden sich in Kapitel 3 dieser Arbeit. Die zur Interpretation der Meßergebnisse notwendige Charakterisierung der Laserparameter wird anschließend beschrieben.

Kapitel 4 widmet sich der Molekülstrahlapparatur, die der Bereitstellung des H_2^+ -Molekülions sowie der energie- und winkelaufgelösten Detektion der Photofragmente dient. Der Aufbau ermöglicht dabei die Unterscheidung von Fragmenten aus verschiedenen Vibrationsniveaus des H_2^+ .

Zunächst wird in Kapitel 5 die Bestimmung der Population der Zustände des H_2^+ im Molekülstrahl durch ein Photodissoziationsexperiment mit niedrigen Intensitäten dargestellt. Anschließend werden die Ergebnisse eines Experiments in starken Feldern mit langsam veränderlicher Pulseinhüllenden diskutiert. Dazu wurde das Experiment durch Berechnung der Dissoziationswahrscheinlichkeiten mit lichtinduzierten Potentialen simuliert.

Der folgende Vergleich von Messungen bei unterschiedlichen Pulslängen im Subpikosekundenbereich unter Beibehaltung der Pulsenergie ermöglicht es, anhand der Energieverteilungen der Fragmente, die in der Lichtintensität nichtlineare Photodissoziationswahrscheinlichkeit direkt zu visualisieren. Die Ergebnisse werden qualitativ mit den Voraussagen der Theorie lichtinduzierter Potentiale verglichen. Anhand der experimentell ermittelten Winkelverteilung der Fragmente soll herausgefunden werden, ob sich die Moleküle im Laserfeld vor der Dissoziation entlang der Laserpolarisationsrichtung ausrichten. Um die Wellenlängenabhängigkeit der beteiligten Effekte zu ermitteln, wurden sowohl Experimente mit der Grundwelle des Lasersystems als auch mit dessen zweiter Harmonischer durchgeführt.

Im Kapitel Ausblick sollen Impulse zur Fortsetzung dieser Arbeit gegeben werden. Es soll gezeigt werden, wie weitere Einsicht in die Molekül-Licht-Wechselwirkung gewonnen werden kann, und wie einfache beispielhafte Schemen zur Kontrolle chemischer Reaktionen an der vorhandenen Apparatur getestet werden können.

Kapitel 2

Moleküle in intensiven Lichtfeldern

2.1 Theorie

Das prinzipiell sehr einfache System dreier geladener Teilchen des H_2^+ -Moleküls in einem intensiven Lichtfeld weist schon so viele Aspekte auf, daß es bisher noch nicht gelungen ist, alle bekannten Effekte vollständig durch nur eine einzelne Annäherungsweise zu erfassen. Modellbildung ist erforderlich. Dies erklärt das Erscheinen vielfältiger Veröffentlichungen über theoretische Arbeiten, die sich mit diesem Thema beschäftigen. Bei H_2^+ läßt sich die Photodissoziation bei kleinen Intensitäten in guter Näherung störungstheoretisch in erster Ordnung, also durch Fermis Goldene Regel, behandeln. Bei intensiveren Feldern treten im Vergleich zu Fermis Goldener Regel interessante neue Effekte auf, deren experimenteller Nachweis Gegenstand dieser Arbeit ist.

Im folgenden soll eine anschauliche Betrachtung der Licht-Molekülwechselwirkung dazu dienen, ein Kriterium für ein intensives Feld zu finden. Dazu sollen im folgenden nur die beiden niedrigsten elektronischen Zustände des H_2^+ in Betracht gezogen werden. Der nächst höhere elektronische Zustand ($3d\sigma_g$) des H_2^+ liegt 11 eV über dem Grundzustand ($1s\sigma_u$). Dieser energetische Abstand ist groß gegen die in dieser Arbeit verwendete Photonenenergie von 3,2 eV.

Ein Maß für die durch das Lichtfeld verursachte Kopplung zweier Zustände ist die Rabi-Frequenz, die angibt wie schnell die Population zwischen zwei gekoppelten Zustände oszilliert. Man kann nun ein Molekül als ein „Atom“ mit einer Resonanzfrequenz betrachten, die vom internuklearen Abstand abhängt. Aufgrund der Vibrationsbewegung des Moleküls ändert sich die Resonanzfrequenz periodisch. Bei dem internuklearen Abstand, bei dem der energetische Abstand der beiden Potentialkurven der eingestrahlten Photonenenergie des Lichtes entspricht, sind die beiden elektronischen Zustände resonant gekoppelt. Ist die Aufenthaltsdauer des „Atoms“ in der Nähe des Resonanzpunktes klein auf der Zeitskala

einer Rabioszillationsperiode, dann ist das „Atom“ nur sehr kurz in Resonanz mit dem Lichtfeld, und die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs ist entsprechend klein. Ist die Rabi-Frequenz jedoch vergleichbar oder größer als die Schwingungsfrequenz des Moleküls, dann wächst die Wahrscheinlichkeit für einen elektronischen Übergang in der Nähe des Resonanzpunktes. Dann ist es möglich, daß das Molekül immer beim Durchqueren des Resonanzpunktes die Potentialkurve „wechselt“.

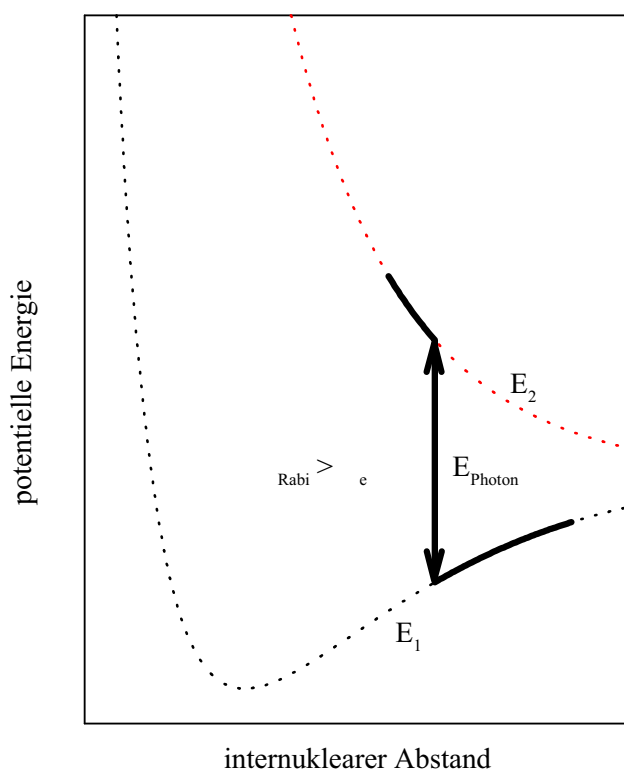


Abbildung 2.1: Potentialkurven der untersten zwei elektronischen Zustände des H_2^+ (E_1 und E_2). Veranschaulichung, daß ein intensives Lichtfeld vorliegt, wenn die Rabifrequenz als ein Maß der Kopplung zwischen den beiden Zuständen vergleichbar oder größer als die Eigenschwingungsfrequenz des Moleküls ist.

Dies ist in Abbildung 2.1 illustriert. Die Kernbewegung kann also einen Endpunkt auf der Potentialkurve E_1 und den anderen Endpunkt auf der Potentialkurve E_2 haben. Die Dynamik der Kerne wird also durch eine Potentialkurve bestimmt, die aus der Mischung der beiden ursprünglichen Potentialkurven entsteht. Diese Sichtweise wird durch die genauere theoretische Behandlung mit Hilfe lichtinduzierter Potentiale (LIP oder „Dressed States“ [Coh92]) bestätigt.

Dabei wird das quantisierte Lichtfeld und zusätzlich ein Wechselwirkungsoperator in den Hamilton-Operator aufgenommen. Man betrachtet dann die Eigenzustände und die Eigenwerte dieses Hamilton-Operators. Die lichtinduzierten Potentiale geben eine Intuition für die zu erwartenden nichtlinearen Effekte. Das Modell der lichtinduzierten Potentiale soll im folgenden dargestellt werden.

Der Hamilton-Operator für das Molekül-Licht-System ist in der Born-Oppenheimer-Näherung

$$H = H_{Elektron}(\vec{r}) + V_{Proton}(R) + H_{Licht} + V, \quad (2.1)$$

wobei

$H_{Elektron}$ die Summe aus der kinetischen und der elektrostatischen Energie des Elektrons im Potential der beiden Kerne und
 V_{Proton} das elektrostatische Potential der beiden Kerne untereinander ist.
 H_{Licht} steht für den Hamiltonoperator des quantisierten Lichtfeldes, und
 V symbolisiert den Wechselwirkungsterm zwischen Licht und Molekül.

$H_{Elektron}(r) + V_{Proton}(R)$ ist dabei der Hamiltonoperator für die Schrödingergleichung der elektronischen Zustände des Moleküls. Deren Eigenzustände und Eigenwerte als Funktion des internuklearen Abstands, also deren Potentialkurven, sind für H_2^+ wohl bekannt [Sha71]. Auch hier sollen nur die beiden untersten elektronischen Zustände des H_2^+ betrachtet werden:

$$(H_{Elektron}(\vec{r}) + V_{Proton}(R))|\phi_i(\vec{r}, R)\rangle = E_i(R)|\phi_i(\vec{r}, R)\rangle, \quad i = 1, 2 \quad (2.2)$$

Analog dazu soll nun die zeitunabhängige Schrödingergleichung des Systems Licht-Molekül gelöst werden:

$$(H_{Elektron}(\vec{r}) + V_{Proton}(R) + H_{Licht} + V)|\Phi_i(\vec{r}, R)\rangle = E_i(R)|\Phi_i(\vec{r}, R)\rangle, \quad i = 1, 2 \quad (2.3)$$

Dazu wählt man als Basis die Produktzustände aus den elektronischen Zuständen des Moleküls und den Fockzuständen des Lichts. Diese ergeben sich aus

$$H_{Licht}|n\rangle = \hbar\omega_L a^\dagger a |n\rangle. \quad (2.4)$$

Hierbei ist n die Photonenzahl, a^\dagger und a sind die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren, und ω_L ist die Kreisfrequenz des Lichts. Ist die Rabi-Frequenz klein gegen die Frequenz des Lichts, so gilt die Drehwellennäherung [Aub92a]. Damit wird der Hamiltonoperator 2.1 zu

$$\begin{pmatrix} E_1(R) & 0 \\ 0 & E_2(R) \end{pmatrix} + \hbar\omega_L a^\dagger a + \vec{D} \cdot \vec{\epsilon} (a\sigma_+ + a^\dagger\sigma_-). \quad (2.5)$$

\vec{D} steht für das Übergangsdipolmoment.

$$\vec{D} = \langle \phi_1 | e\vec{r} | \phi_2 \rangle \quad (2.6)$$

und

$$\vec{\epsilon} = \hat{\epsilon} \sqrt{\frac{\hbar\omega_L}{2\varepsilon_0 v}}, \quad (2.7)$$

wobei $\hat{\epsilon}$ der Einheitsvektor in Richtung der Laserpolarisation, ε_0 die Dielektrizitätskonstante und v das Quantisierungsvolumen ist.

σ_+ und σ_- sind die Pauli-Matrizen, die einen Übergang von E_1 nach E_2 bewirken.

$$\sigma_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Setzt man nun 2.5 in Gleichung 2.3 ein, ergibt sich

$$a\sigma_+(|n\rangle \otimes |\phi_1\rangle) = a|n\rangle \otimes \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \sqrt{n}|n-1\rangle \otimes |\phi_2\rangle \quad (2.9)$$

$$a^\dagger\sigma_-(|n\rangle \otimes |\phi_2\rangle) = a^\dagger|n\rangle \otimes \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \otimes |\phi_1\rangle. \quad (2.10)$$

Bei großen Photonenzahlen n können die Nicht-Diagonalelemente des letzten Terms des Hamilton-Operators ersetzt werden durch

$$V(R) = \frac{1}{2} \langle \phi_i | \vec{D} \cdot \vec{E}_{Feld} | \phi_j \rangle. \quad (2.11)$$

$V(R)$ steht mit der Rabi-Frequenz ω_{Rabi} in Beziehung:

$$V(R) = \frac{1}{2} \hbar \omega_{Rabi}(R). \quad (2.12)$$

Dann ergibt sich

$$H_{Elektron}(\vec{r}) + V_{Proton}(R) + H_{Licht} + V = \begin{pmatrix} E_1(R) + (n+1)\hbar\omega_L & V(R) \\ V(R) & E_1(R) + n\hbar\omega_L \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Diagonalisierung dieser Matrix ergibt deren Eigenwerte E_+ und E_- . Dies sind die lichtinduzierten Potentialkurven.

$$E_{\pm}(R) = \frac{1}{2}(E_1(R) + \hbar\omega_L + E_2(R)) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_1(R) + \hbar\omega_L - E_2(R))^2 + \hbar\omega_{Rabi}^2} \quad (2.14)$$

Die lichtinduzierten Eigenfunktionen sind

$$\Phi_+(\vec{r}, R) = \sin(\Theta)|\phi_1(\vec{r}, R)\rangle|n+1\rangle + \cos(\Theta)|\phi_2(\vec{r}, R)\rangle|n\rangle \quad (2.15)$$

und

$$\Phi_-(\vec{r}, R) = \cos(\Theta)|\phi_1(\vec{r}, R)\rangle|n+1\rangle + \sin(\Theta)|\phi_2(\vec{r}, R)\rangle|n\rangle. \quad (2.16)$$

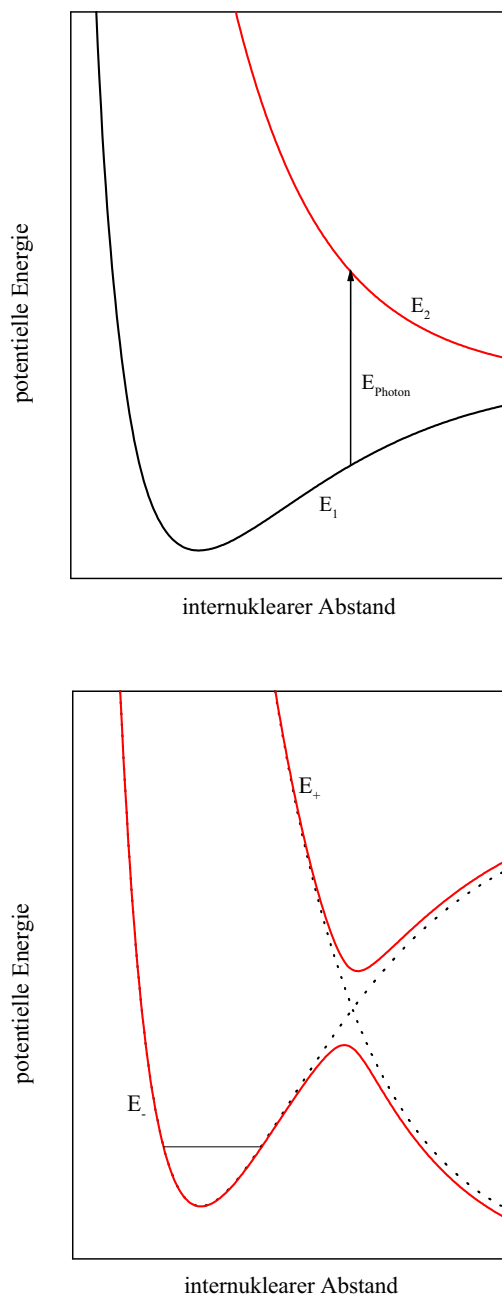


Abbildung 2.2: oben: Potentialkurven des H_2^+ des elektronischen Grundzustandes (E_1) und des ersten angeregten elektronischen Zustandes (E_2); unten: Durch Einstrahlung von Licht mit der Photonenenergie E_{Photon} werden diese um E_{Photon} zueinander verschoben. Es entstehen die lichtinduzierten Zustände E_+ und E_- .

Dabei ist

$$\Theta := \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{\hbar\omega_{Rabi}}{(E_1(R) + \hbar\omega_L - E_2(R))^2 + \hbar\omega_{Rabi}^2} \right). \quad (2.17)$$

Die beiden Kerne des Atoms bewegen sich also unter dem intensiven Lichteinfluß in neuen Potentialkurven. Anschaulich betrachtet, wird die untere Potentialkurve um den Betrag der Photonenenergie angehoben. Die dadurch zunächst entstandene Kreuzung wird vermieden (siehe Abb. 2.1). Zwischen den beiden Potentialkurven entsteht eine Lücke, die mit steigender Rabifrequenz, also mit steigender Intensität, größer wird. Qualitativ werden die Konsequenzen beispielsweise für die Photodissoziation des H_2^+ -Moleküls unmittelbar evident.

- Die Dissoziationsrate für Moleküle, in denen Vibrationsniveaus im Bereich des Kreuzungspunktes besetzt sind, ist maximal und ändert sich nur unwesentlich im Vergleich zu der durch Fermis Goldene Regel vorhergesagten Dissoziationsrate.
- Unterhalb des Kreuzungspunktes führt ein mit steigender Intensität weiteres Absenken der Potentialbarriere zur drastischen Erhöhung der Dissoziationsrate. Dieser Prozeß wird in der Literatur meist „Bond Softening“ - „Aufweichen“ der molekularen Bindung genannt.
- Die effektive auf das Molekül wirkende Intensität ist proportional zum \cos^2 des Winkels zwischen Laserpolarisation und internuklearer Achse. Dies folgt unmittelbar aus dem Skalarprodukt in Gleichung 2.11. Deshalb sollte die mit der Intensität progressiv nichtlinear steigende Dissoziationsrate für Vibrationsniveaus unter dem Kreuzungspunkt zu einer schmaleren als einer \cos^2 -Winkelverteilung führen.
- Im lichtinduzierten Potential oberhalb des Kreuzungspunktes befinden sich gebundene Zustände. Diese sollten innerhalb einiger Intensitätsintervalle durch eine mit steigender Intensität fallende Dissoziationsrate ihren Fingerabdruck hinterlassen. Im folgenden soll dies als Stabilisierungseffekt bezeichnet werden.
- Unter allen experimentellen Bedingungen kann das Licht seine maximale Intensität erst nach einer endlichen Zeit erreichen. Bevor die untere Potentialbarriere auf ein Niveau gefallen ist, bei dem ein tiefer Vibrationszustand dissoziieren kann, wird dieser den zunächst verbreiterten Potentialtrog spüren und daher energetisch abfallen. Die Energie wird dabei den emittierten Photonen, wie bei einem Ramanprozess, zugeführt werden. Dies äußert sich in einer verringerten Fragmentenergie.

Mit der Wahl der Parameter Photonenenergie und Intensität kann man also die lichtinduzierten Potentiale in ihrer Wirkung auf unterschiedliche Vibrationsniveaus einstellen. Eine höhere Photonenenergie führt dazu, daß sich der Kreuzungspunkt zu niedrigeren Vibrationszuständen verschiebt. Zusätzlich formiert sich der Kreuzungspunkt bei einem kleineren

Kernabstand. Da das Übergangsdipolmoment etwa proportional zum Kernabstand ist, benötigt man, um z.B. die gleiche Absenkung der unteren lichtinduzierten Potentialbarriere zu erreichen, eine höhere Intensität bei einer größeren Photonenenergie.

Die Herstellung der lichtinduzierten Potentiale ist praktisch nur mit Lichtimpulsen realisierbar. Insbesondere um die Stabilisierung beobachten zu können, ist es daher notwendig, möglichst rasch eine hohe Intensität zu erreichen, damit nicht schon während der Anstiegszeit alle Moleküle „klassisch“ dissoziieren. Das Anwachsen sowie auch das Abfallen der Lichtintensität muß also im Bereich einiger Vibrationsperioden des Moleküls liegen.

Bei höheren Photonenenergien entsteht die bindende, für die Stabilisierung zuständige lichtinduzierte Potentialkurve bei kleineren Kernabständen. Nach Beendigung des Pulses ist deshalb eine höhere Wahrscheinlichkeit des Zurückfallens in den gebundenen Zustand des Moleküls zu erhoffen. Daher erwartet man bei größeren Photonenenergien einen ausgeprägteren Stabilisierungseffekt, wozu jedoch höhere Lichtintensitäten Voraussetzung sind. Diese eben qualitativ diskutierten Effekte wurden rechnerisch in [Giu92] quantitativ bestätigt.

Statt der Absorption nur eines Photons durch das Molekül ist insbesondere im Intensitätsbereich über 10^{14} W/cm² auch die Absorption mehrerer Photonen, wenn auch mit geringerer Wahrscheinlichkeit, möglich. Die theoretische Beschreibung erfolgt dann ähnlich wie im dargestellten Einphotonen-Fall. Die Potentialkurven werden dabei jedoch um ein Vielfaches der eingestrahlten Photonenenergie zueinander verschoben. Der Übergang zwischen den beiden untersten elektronischen Zuständen des H_2^+ ist unter der Absorption einer geraden Anzahl von Photonen aufgrund der unterschiedlichen Parität der Zustände verboten. Die Nettoabsorption z.B. zweier Photonen ist aber möglich, indem z.B. drei Photonen absorbiert und ein Photon wieder emittiert werden [Giu95].

Nachfolgend sollen noch zwei Effekte in intensiven Feldern erwähnt werden, die nicht durch das Modell der lichtinduzierten Potentiale erfaßt werden.

Das elektrische Feld des Lichtes induziert im Molekül ein Dipolmoment. Die elektrische Polarisierbarkeit des Moleküls ist anisotrop und dabei maximal in Richtung der Kernverbindungsachse. Das so induzierte Dipolmoment übt im Feld des Lasers ein Drehmoment auf das Molekül aus, das die Moleküle in die Laserpolarisationsrichtung ausrichtet [Suk98].

Die Coulomb-Explosion ist ein innerhalb dieser Arbeit noch nicht untersuchter Effekt, der hier der Vollständigkeit wegen aufgeführt werden soll. Bei der Coulomb-Explosion wird das H_2^+ -Molekülion unter Absorption mehrerer Photonen ionisiert. Infolge dessen stoßen sich die Kerne ab [Che96].

2.2 Überblick über themenverwandte Arbeiten

Vielfältige, vor allem theoretische aber auch experimentelle Arbeiten, die sich mit dem Thema Moleküle oder speziell H_2^+ in intensiven Laserfeldern beschäftigen, wurden insbesondere während der letzten zehn Jahre veröffentlicht. Darüber wird hier ein Überblick gegeben, der der Einordnung dieser Arbeit dienen soll.

Überblick über theoretische Arbeiten

Schon 1975 wurden von Fedorov *et al.* [Fed75] eine Behandlung der Molekül-Laser-Wechselwirkung durch die Einführung adiabatischer Potentiale vorgestellt und ein neuer Zweig im Vibrationsspektrum des Moleküls vorhergesagt.

Die mit der Entstehung neuer lichtinduzierter Vibrationszustände eines Moleküls in intensiven Feldern verbundene Änderung des Raman-Spektrums wurde auch von Bandrauk in [Ban82] untersucht.

Pegarkov *et al.* berechneten in [Peg88] die Photodissoziationswahrscheinlichkeit für zweiatomige Moleküle in einem starken Lichtfeld unter Benutzung lichtinduzierter Potentiale.

Aubanel und Bandrauk untersuchten in [Aub92a] erstmalig das Photodissoziationsverhalten von H_2^+ in Laserpulsen mit einer Photonenenergie von 5, 8 eV, die jedoch eine Anstiegszeit von nur 1 fs, aber Längen von 100 fs bzw. 1200 fs hatten. Hier wurde die Gültigkeit der Drehwellennäherung für den vorliegenden Fall nachgewiesen. Desweiteren wurden kinetische Energiespektren der Photofragmente und Dissoziationswahrscheinlichkeiten von Fragmenten aus verschiedenen Vibrationsniveaus in Abhängigkeit von der Intensität im Bereich bis zu 10^{14} W/cm^2 berechnet.

Für dieselben Laser-Parameter wie in [Aub92a] wurden in [Aub92b] Rechnungen vorgestellt, die die Winkelverteilung der Photofragmente und den Einfluß der Rotation des Moleküls auf den Stabilisierungseffekt beleuchten. Weiterhin wird diskutiert, daß es im Lichtfeld zur Anregung hoher Rotationszustände kommt, die den Stabilisierungseffekt unterbinden. In [Aub93] wird der Stabilisierungseffekt bei einer Wellenlänge von 769 nm ($E_{\text{Photon}} = 1,6 \text{ eV}$) unter Berücksichtigung der Rotation des Moleküls betrachtet. Hier ist die Aussage, daß die Stabilisierung unter Besetzung hoher Rotationsniveaus im Einphotonenfall erhalten bleibt, die Stabilisierung im Dreiphotonen-lichtinduzierten Potential jedoch zerstört wird.

Weitere Arbeiten dieser Gruppe um Bandrauk beschäftigten sich vorwiegend mit dissoziativer Ionisierung von H_2^+ , also mit der im vorangegangenen Abschnitt erwähnten Coulomb-Explosion. Da dieser Effekt in der vorliegenden Arbeit experimentell nicht untersucht wurde, soll darauf nicht weiter eingegangen werden.

Giusti-Suzor und Mies [Giu92] berechneten durch Integration der eindimensionalen Schrödingergleichung die Dissoziationswahrscheinlichkeit von H_2^+ für alle Vibrationsniveaus von $v = 0$ bis $v = 14$ für Wellenlängen von 248 nm, 355 nm und 532 nm bei je zwei verschiedenen Pulslängen im fs-Bereich. Es bestätigt sich, daß der Stabilisierungseffekt bei kürzeren Pulslängen stärker hervortritt.

1994 bestätigten Charron, Giusti Suzor und Mies [Cha94] die Aussagen Bandrauks durch numerische Integration der dreidimensionalen Schrödingergleichung. Sie zeigten, daß Molekülrotationen die Stabilisierung nicht generell schwächen. In manchen Vibrationszuständen kommt es sogar zur Vergrößerung des Stabilisierungseffektes. Weiterhin wird ausgesagt, daß die Ausrichtung der Moleküle parallel zur Laserpolarisation dazu führt, daß eindimensionale und mehrdimensionale Rechnungen annähernd gleiche Ergebnisse liefern.

Numico, Keller und Atabek untersuchten in [Num95] die Winkelausrichtung der Photofragmente im Dissoziationsprozeß von H_2^+ im Intensitätsbereich von 10^{13} W/cm^2 bis 10^{14} W/cm^2 bei Wellenlängen im UV-Bereich von 80 nm und 160 nm. Hier wurden gaußförmige Pulse von 10 fs Halbwertsbreite angenommen. Aus diesen Rechnungen resultierte, daß die Rotationsanregung im allgemeinen zu einer Ausrichtung des Moleküls entlang der internuklearen Achse führt. Ein effektiver Stabilisierungsmechanismus bei 80 nm sollte dazu führen, daß Moleküle gerade dann bevorzugt dissoziieren, wenn das Molekül senkrecht zur Laserpolarisation ausgerichtet ist. Daher sind Fragmente senkrecht zur Laserpolarisation zu erwarten.

Spätere Veröffentlichungen von Atabek [Ata97], [Num99] beschäftigten sich mit der Winkelausrichtung der Fragmente bei der Multiphoton-Dissoziation von H_2^+ bei 532 nm im Intensitätsbereich von $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ bis $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Als Pulslänge wurde 75 fs angenommen. Auch hier wurde eine stärkere Ausrichtung der Fragmente niedriger Vibrationsniveaus in die Laserpolarisationsrichtung gefunden. In den Fragmenten, die der Mehrphotonenabsorption zuzuordnen sind, wird analog zur Einphotonenabsorption bei einer Wellenlänge von 80 nm in [Num95] das Auftreten von Fragmenten senkrecht zur Laserpolarisationsrichtung vorhergesagt. Von derselben Gruppe wurden Photofragmentspektren bei einer Wellenlänge von 10,6 μm ($E_{\text{photon}} = 0,12 \text{ eV}$) bei Intensitäten von $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ untersucht [Num98]. Hier werden kinetische Fragmentenergien bis zu 7 eV vorausgesagt. Weiterhin wird ein für Infrarot-anregungen spezifischer Stabilisierungseffekt, der seinen Ursprung in der Synchronisation zwischen der Wellenpaketbewegung und der Oszillation des elektrischen Feldes des Lasers hat, prognostiziert.

In [Dat97] wurden im Intensitätsbereich zwischen $2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ und $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bei 330 nm das Verhältnis von Ein-, Zwei- und Dreiphotonendissoziation von H_2^+ und HD^+ für niedrige Vibrationsniveaus bestimmt.

Telnov und Chu [Tel96] führten ebenfalls zeitunabhängige Rechnungen zum Verhältnis des Auftretens der verschiedenen Multiphotonendissoziationskanäle bei einer Wellenlänge von 775 nm durch.

Überblick über experimentelle Arbeiten

Zavriyev, Bucksbaum, Muller und Schumacher führten 1990 Experimente zur Photoionisation und Photodissoziation von H_2 durch. Sie verwendeten 100 ps-Pulse mit Wellenlängen von 1064 nm, 532 nm und 355 nm mit Spitzenintensitäten bis zu 10^{14} W/cm². Es wurden kinetische Energiespektren der Photoelektronen und Protonen aufgenommen [Buc90], [Zav90]. Hier wurde wie in vielen anderen Arbeiten angenommen, daß H_2^+ durch Photoionisation schon während der Vorderflanke des Pulses entsteht, und daß somit das Spektrum der kinetischen Energien der Protonen so interpretiert werden kann, als sei das Experiment direkt an H_2^+ vorgenommen worden. Das Energiespektrum der Photonen enthielt drei Maxima, die aufgrund ihrer energetischen Lage jeweils der Dissoziation durch Ein-, Zwei- und Dreiphotonenabsorption zugeordnet wurden. Das niederenergetischste der drei Maxima verschob sich mit steigender Pulsenergie und damit steigender Intensität zu niedrigeren Energien, was auf die Zunahme der Dissoziationswahrscheinlichkeit aufgrund des Absinkens der unteren Potentialbarriere im LIP-Bild zurückgeführt wurde. Dieselbe Begründung wurde für die Verbreiterung der Winkelverteilung der Photofragmente mit steigender Intensität herangezogen. Bei höheren Intensitäten sollten daher auch Moleküle dissoziieren können, deren Kopplung zum Lichtfeld aufgrund eines größeren Winkels zwischen der Molekülachse und der Laserpolarisation kleiner ist.

Bei den genannten Laserparametern kommt es im Fokus jedoch zur Sättigung der Dissoziation für Moleküle, in denen Vibrationszustände besetzt waren, bei denen die Franck-Condon-Faktoren für die Dissoziation groß sind. Folglich wird man schon „klassisch“ relativ mehr Fragmente von Vibrationszuständen mit niedrigeren Franck-Condon-Faktoren vorfinden. Somit ist die ermittelte Verschiebung des Minimums nicht eindeutig auf LIP-Effekte zurückführbar. Damit ist dies kein Beweis für deren Existenz. Ebenso ist die Verbreiterung der Winkelverteilung der Fragmente sicherlich ein Sättigungseffekt, der durch Fermis Goldene Regel ohne Zuhilfenahme lichtinduzierter Potentiale erklärt werden kann.

1993 wurde in derselben Gruppe das Experiment mit 160 fs-Pulsen bei 769 nm wiederholt [Buc93]. Hier wird das Auftreten von hochenergetischen Fragmenten damit begründet, daß es zur Stabilisierung der Moleküle im oberen Dreiphotonen-lichtinduzierten Potential kommt. Beim weiteren Anstieg der Intensität soll es dann zur Dissoziation des Moleküls aufgrund seiner weiteren Ionisation kommen. Diese Erklärung ist aufgrund der Komplexität aufeinanderfolgender Prozesse, die in die Interpretation eingehen, ohne eine numerische Rechnung spekulativ.

Walsh, Ilkov und Chin führten ebenfalls Messungen mit fs-Pulsen unter sehr ähnlichen Bedingungen wie in [Buc93] durch (150 fs Pulslänge und einer Wellenlänge von 800 nm) [Wal97]. In [Wal98] wurden diese Meßergebnisse erneut unter Begleitung zahlreicher theoretischer Rechnungen präsentiert. Es stellte sich heraus, daß die hochenergetischen Fragmente, die in einem dritten Maximum des Energiespektrums zu finden sind, vollkommen ohne Berücksichtigung des Dreiphotonen-Stabilisierungsprozesses interpretiert werden konn-

ten. Es wurde festgestellt, daß es sich bei den Fragmenten um Produkte von Coulomb-Explosionen handelt. Interessanterweise verdeutlichen diese Rechnungen, in denen auch der vorangehende Ionisationsprozeß behandelt wird, daß dieser sehr starke Auswirkungen auf die Ausgangsbedingungen des nachfolgenden Dissoziationsprozesses hat. Insbesondere wurde festgestellt, daß mit der Ionisation des H_2 zu H_2^+ während des 150 fs langen Pulses erst etwa in der Pulsmitte gerechnet werden kann. Dies bedeutet u.a., daß während der Hälfte des Pulses Photonen vom Molekül unter anderen Bedingungen absorbiert werden. Hier wird sehr deutlich, daß zum klaren Verständnis der involvierten Prozesse ein Experiment nötig ist, in dem H_2^+ getrennt und zeitlich schon vor der Wechselwirkung mit dem Laserpuls erzeugt wird. Auch die Simulation des Ionisationsprozesses, der in sich ein komplexer Multiphotonenprozeß ist, bedarf zunächst eines experimentellen Nachweises, der aber unter dem parallel dazu stattfindenden Dissoziationsprozeß wiederum nur schwer einwandfrei durchzuführen ist.

Frasinski, Posthumus und Codling teilen in [Fra99] mit, den Stabilisierungseffekt zu beobachten. Dies drückt sich den Autoren folgend durch eine Reduktion der kinetischen Energie der Fragmente im Bereich von 0 eV bis 0,3 eV aus. Dies wird mit einer adiabatischen Mischung von Ein- und Dreiphotonen Resonanzen interpretiert. U.a. aus folgenden Gründen kann diese Erklärung als willkürlich angesehen werden. Die zur Interpretation verglichenen Messungen wurden wie in den Untersuchungen von Bucksbaum *et al.* mit unterschiedlicher Pulsenergie aufgenommen. Daher sind Sättigungseffekte unterschiedlichen Ausmaßes zu erwarten, die bei der Auswertung der Ergebnisse unberücksichtigt blieben. Ebenso wurde nicht auf mögliche Konkurrenzprozesse zwischen den beobachteten Multiphotonenabsorptionen eingegangen. Außerdem wurde das Experiment erneut an H_2 durchgeführt. Hingegen stützt sich die Interpretation nur auf H_2^+ .

Auch von Sandner *et al.* wurde in verschiedenen Arbeiten H_2 anstelle von H_2^+ verwendet. In zahlreichen Veröffentlichungen wurde über Effekte wie „Bond softening“, Multiphotonendissoziation und Coulomb-Explosion berichtet [Rot96], [Lud97], [Tru99].

Erwähnt sei hier noch eine Publikation von Chandler *et al.* [Cha88], in der erstmals versucht wurde, den Prozeß der Ionisation von der Dissoziation durch einen Laser-Vorpuls zeitlich voneinander zu trennen. Da dies jedoch nicht unter räumlicher Trennung erfolgt, ist es schwierig, z.B. abzuschätzen wie hoch die Rekombinationsrate nach der Ionisation war. U.a. deshalb ist nicht klar, wie hoch der Anteil an H_2^+ im Laserfokus war. Experimente in der Gruppe um Helm, in denen auch Ionisation und Dissoziation des H_2 durch einen Laser-Vorpuls voneinander getrennt werden sollten, wurden wegen der nur unvollständig erreichten Ionisation des H_2 eingestellt [Hel99].

In den der vorliegenden Arbeit vorangehenden Untersuchungen an Ar_2^+ von Wunderlich wurde erstmals ein Photodissoziationsexperiment in intensiven Laserfeldern unternommen, bei dem der Bildungsprozeß des Molekülions von dem zu untersuchenden Dissoziationsprozeß räumlich getrennt wurde [Wun95]. Dazu wurde das Experiment an einem schnellen Molekülionenstrahl vorgenommen. Es wurde die absolute Anzahl von Fragmenten als Funkti-

on der Laserpulsenergie bestimmt. Die Simulationen nach Fermis Goldener Regel und mit lichtinduzierten Potentialen ergab Übereinstimmung der letzteren mit den experimentellen Ergebnissen. So konnte der „Bond softening“-Effekt nachgewiesen werden. Ein nachweisbarer Unterschied der beiden simulierten Kurven konnte jedoch erst durch die Präparation der Besetzung der Vibrationsniveaus im Molekülstrahl erreicht werden [Wun96]. Dies lag insbesondere daran, daß der Durchmesser des Ionenstrahls wesentlich größer als die Abmessungen des Fokus war. Damit war der Intensitätsvolumeneffekt entsprechend groß.

Folgendes läßt sich aus der Analyse der bisher veröffentlichten Arbeiten zusammenfassen.

- Bisher existieren keine Veröffentlichungen, die den eindeutigen experimentellen Nachweis des von der Theorie der lichtinduzierten Potentiale vorhergesagten Einphotonen-Stabilisierungsprozesses beinhalten.
- Ebenso gibt es keine Arbeit, die eine Energieauflösung von Fragmenten einzelner Vibrationszustände des Muttermoleküls H_2^+ erlaubt. Dies ist notwendig, da z.B der Stabilisierungseffekt in unterschiedlichen Intensitätsintervallen bei unterschiedlichen Vibrationszuständen stattfindet.
- Ebenso wenig wurde der Notwendigkeit der Einschränkung des Intensitätsvolumeneffektes im Fokus nachgegangen. Alle betrachteten Experimente haben gemein, daß aufgenommene Spektren aus der Mittelung über alle Intensitäten bis zu einem Maximalwert hervorgehen.
- In keinem der Experimente mit H_2^+ konnten die Effekte des Ionisationsprozesses zur Bildung von H_2^+ aus H_2 sauber vom eigentlich zu untersuchenden Dissoziationsprozeß des H_2^+ getrennt werden.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß noch kein eindeutiger experimenteller Nachweis der lichtinduzierten Potentiale im einfachsten existierenden Molekül H_2^+ erbracht wurde. Insbesondere konnte der Einphotonen-Stabilisierungseffekt experimentell noch nicht nachgewiesen werden.

Kapitel 3

Verwendete Lasersysteme

3.1 Auswahl des geeigneten fs-Lasersystems

In Kapitel 2.1 wurde schon darauf hingewiesen, daß es zur Detektion lichtinduzierter gebundener Zustände erforderlich ist, Laserpulse mit kurzer Anstiegs- und Abstiegsflanke etwa im 100 fs-Bereich zu verwenden. Im folgenden soll kurz diskutiert werden, welche weiteren Anforderungen das Lasersystem erfüllen sollte. Alle gängigen fs-Lasersysteme haben gemein, daß ihre mittlere Ausgangsleistung, also das Produkt aus Wiederholrate und Pulsenergie, in der gleichen Größenordnung um 1 W liegt.

Die Verwendung eines Lasersystems, das Laserpulse im Bereich von 1 mJ liefert, läßt einen Fokusbereich von etwa 100 μm zum Erreichen einer Spitzenintensität von 10^{14} W/cm^2 zu. Der Fokus ist damit größer als der Molekülstrahlquerschnitt. Dies eröffnet die Möglichkeit, den Intensitätsvolumeneffekt auf eine Dimension einzuschränken, und etwa im Vergleich zu den Experimenten mit ns-Pulsen deutlich zu reduzieren. Die Verwendung eines Lasersystems mit noch stärkerer Pulsenergie, würde, um genügend Fragmente in erträgli-

| Laser | E_{Puls} | $Puls/s$ | \overline{P} | d_{Fokus} | $l_{Rayleigh}$ |
|-----------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------------|------------------|
| Reg9000 ¹ | 2 μJ | 2×10^5 | 0,4 W | 4,4 μm | 20 μm |
| Spitfire ² | 2 mJ | 1000 | 1,0 W | 99 μm | 10 mm |
| Atlas ³ | 200 mJ | 10 | 2,0 W | 1,4 mm | 1,4 m |

Tabelle 3.1: Relevante Daten zur Auswahl des geeigneten Lasersystems. Der Fokusbereich d_{Fokus} wurde bestimmt, um bei der jeweiligen Pulsenergie eine Spitzenintensität von 10^{14} W/cm^2 bei einer Pulslänge von 130 fs zu erreichen. Für die Bestimmung der Rayleighlänge eines Gaußschen Strahls wurde zusätzlich eine Wellenlänge von 785 nm zu Grunde gelegt.

cher Aufnahmezeit detektieren zu können, die Ausweitung des Anregungsvolumen in Molekülstrahlrichtung z.B. durch einen ovalen Fokus erfordern, was wiederum das Impulsaufklärungsvermögen bei der Detektion der Fragmente reduzieren würde.

Das im nächsten Kapitel (siehe Abschnitt 4.3) ausführlich behandelte Multikanalplatten-Detektionssystem wird zur Reduktion von Fremdsignalen nur in einem Zeitfenster aktiviert, in dem durch den Laserpuls erzeugte Photofragmente zu erwarten sind. Die minimale Länge dieses Zeitfensters beträgt aufgrund von schaltungstechnischen Gründen 100 ns. Wegen der etwa gleichen mittleren Leistung eines Lasersystems mit höherer Repetitionsrate bleibt jedoch die Gesamtzahl an Photofragmenten innerhalb gleicher Meßzeit etwa gleich, während sich die Gesamtaktivzeit des Detektionssystems proportional zur Repetitionsrate erhöht. Es würde sich deswegen das Verhältnis von Signal und Fremdsignal deutlich verschlechtern.

3.2 CPA-Femtosekunden-Lasersystem

Gegenstand dieses Abschnitts ist das für die Experimente mit Femtosekunden-Laser-Pulsen verwendete Lasersystem „Spitfire“ der Firma Spectra-Physics. Das System besteht im wesentlichen aus vier Komponenten:

- Femtosekundenoszillator
- Pumplaser für den Femtosekundenoszillator
- Nachverstärker
- Pumplaser für den Nachverstärker

3.2.1 Femtosekundenoszillator

Der Femtosekundenoszillator ist ein nach dem Kerr-Linsen-Modenkopplungs-Prinzip [Pic91] arbeitender Titan:Saphir-Laser, der Lichtpulse von 10 nJ Pulsenergie und einer zeitlichen Länge um etwa 100 fs mit einer der Resonatorlänge entsprechenden Wiederholrate von 82 MHz generiert. Zur Erzeugung solch kurzer Pulse ist es erforderlich, die positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion der optischen Elemente im Resonator, hauptsächlich die des Titan Saphir-Kristalls durch ein Element negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion zu kompensieren, damit sich der Puls beim Umlauf im Resonator nicht durch zeitliches Auseinanderlaufen seiner spektralen Komponenten verlängert. Dies wird durch einen Prismenkompressor, bestehend aus vier Prismen innerhalb des Resonators, erreicht. Dabei läßt sich der Lichtweg durch die Prismen durch Veränderung ihrer Position variieren. Damit kann mit zusätzlichem Glasweg die Gesamtgruppengeschwindigkeitsdispersion des Resonators

vergrößert werden. Ist deren Betrag klein, kommt es zu minimaler Pulsverlängerung beim Umlauf des Pulses im Resonator, und man erhält minimale Pulslängen von hier etwa 80 fs. Auf diese Weise gelingt es jedoch auch, spektral schmalere Pulse herzustellen, die zeitlich entsprechend länger sind. Die spektrale Bandbreite der Pulse lässt sich zusätzlich durch Veränderung der Breite eines Schlitzes variieren, der sich zwischen den Prismen im Resonator befindet, wo das Licht also spektral aufgespalten ist. Verschieben dieses Schlitzes ermöglicht die Durchstimmung der Zentralwellenlänge des Lasers im Bereich von etwa 720 nm bis 850 nm.

3.2.2 Pumplaser für den Femtosekundenoszillator

Zum Erzielen der Besetzungsinversion im Titan:Saphir-Kristall des Femtosekundenoszillators dient ein mit Laserdioden gepumpter Nd:YVO₄-Laser. Er besitzt im Resonator einen LBO-Frequenzverdopplungskristall. Die hohe Intensität im Resonator gewährleistet eine hohe Effizienz der Frequenzverdopplung. Beide Endspiegel des Lasers sind hochreflektierend für die Grundwelle. Einer der beiden Endspiegel transmittiert zur Auskopplung das frequenzverdoppelte Licht. Damit lässt sich beim vorliegenden Modell kontinuierliche Laserstrahlung mit einer Ausgangsleistung von max. 5,5 W bei einer Wellenlänge von 532 nm erzeugen.

3.2.3 Pumplaser für den Nachverstärker

Ähnlich wie der Pumplaser für den Oszillator ist der Pumplaser für den Nachverstärker ein im Resonator verdoppelter Nd:YLF-Laser. Er wird jedoch durch kontinuierlich leuchtende Hochdruck-Bogenlampen gepumpt. Werden nur 1000 der 82×10^6 Pulse pro Sekunde des Oszillators verstärkt, so ist es von Vorteil, die Ausgangsleistung des Pumplasers auf Pulse zu konzentrieren. Man erreicht dadurch höhere Intensitäten zur effizienteren Erzeugung der Besetzungsinversion in den Titan:Saphir-Verstärkerkristallen. Deshalb ist der Laser durch einen im Resonator befindlichen akustooptischen Modulator gütegeschaltet. Eine durch den Kristall des akustooptischen Modulators propagierende Ultraschallwelle erzeugt ein Dichtegitter, das transmittiertes Licht aus dem Resonator beugt. Damit wird das Entladen der Besetzungsinversion durch stimulierte Emission bis zum kurzzeitigen Ausschalten der Ultraschallwelle verhindert. Der so erreichte Pulsbetrieb des Lasers führt auch zu einer sehr effizienten Frequenzverdopplung des Lichts. Der Laser erzeugt auf diese Weise Pulse mit 20 mJ Pulsenergie von 300 ns Länge und einer Wellenlänge von 527 nm bei einer Puls wiederholrate von 1 kHz.

3.2.4 Nachverstärker

Der Nachverstärker ermöglicht die bis zu 3×10^5 -fache Verstärkung von bis zu 1000 Pulsen pro Sekunde des fs-Oszillators. Er besteht im wesentlichen aus vier Teilen:

- Pulsstrecke
- Regenerativer Verstärker
- Doppelpassverstärker
- Pulskompressor

Pulsstrecke und Pulskompressor

Um im Titan:Saphir-Verstärkerkristall ein möglichst effizientes Pumpen der Besetzungsinversion zu erreichen, ist es erforderlich, den Pump Laserstrahl auf einen Durchmesser von etwa $200 \mu\text{m}$ zu fokussieren. Man erhält damit Pumpintensitäten von $2,7 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$. Entsprechend muß dann jedoch auch der Durchmesser der zu verstärkenden Pulse beim Durchgang durch den Kristall noch etwas kleiner als der Durchmesser des Pumpfokuses sein. Selbst bei einer Verlängerung des Oszillatorpulses durch Phasenmodulation infolge des Durchgangs durch optische Komponenten wie z.B. durch den Verstärkerkristall auf typischerweise 40 ps [Reg94] treten noch Intensitäten von $3 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ auf. Derart hohe Intensitäten liegen über der Zerstörungsschwelle von 10^{10} W/cm^2 des Titan:Saphir-Kristalls. Zur Lösung dieses Problems dient der Pulsstrecke, der den Oszillatorpuls, bevor er verstärkt wird, quadratisch phasenmoduliert (linearly chirped). Dabei behält der Puls anteilmäßig alle seine spektralen Komponenten. Diese werden jedoch in ihrer Phasenlage definiert zueinander zeitlich verschoben, wodurch der Puls länger wird. Nach der Verstärkung können dann aufgrund der definierten Veränderung der Phasenlage der spektralen Komponenten im Strecke, diese im Kompressor wieder zusammengeführt werden. Dadurch können die Pulse annähernd wieder auf ihre ursprüngliche Länge verkürzt werden. Diesem Prinzip der Verstärkung phasenmodulierter Pulse verdankt das System seinen Namen **CPA** (engl. Chirped Pulse Amplification). Der Strecke ist eine Anordnung zweier Gitter mit positiver Gruppengeschwindigkeitsdispersion. Sein Prinzip wird in Abb. 3.1 verdeutlicht. Die kurzwelligen spektralen Komponenten legen einen längeren optischen Weg zurück als die langwelligen. Damit eilen die langwelligen spektralen Komponenten den kurzwelligen voraus. Der Puls wird im vorliegenden System auf etwa 1 ns verlängert. Aus Kostengründen wird nur ein Gitter eingesetzt, das durch Umlenkspiegel jedoch mehrmals im Strahlengang benutzt wird. Um chromatische Aberration zu verhindern, sind die Linsen durch einen Hohlspiegel ersetzt, der wie das Gitter mehrfach im Strahlengang verwendet wird.

Der Kompressor besitzt dagegen eine negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion. Kurzwellige spektrale Anteile legen eine kürzere optische Wegstrecke zurück. Im Kompressor

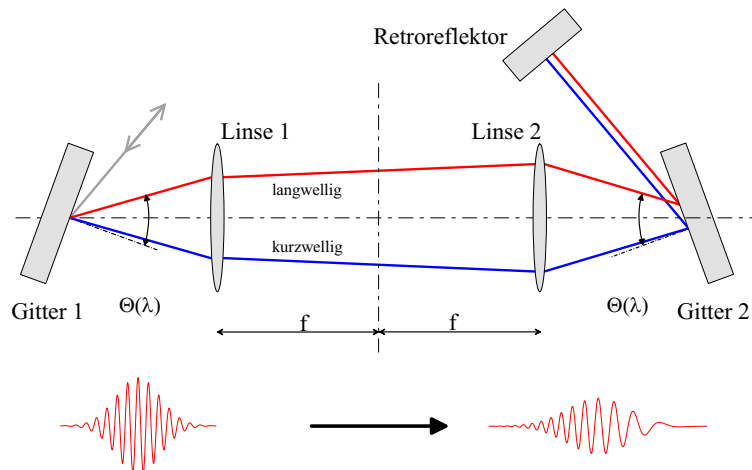


Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau eines Gitterstreckers. Mit langwellig bzw. kurzwellig ist der jeweilige Anteil des aufgespaltenen Spektrums bezeichnet.

wird also die positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion des Streckers und der optischen Komponenten des Verstärkers kompensiert. Der Betrag der negativen Gruppengeschwindigkeitsdispersion ist durch Veränderung des Abstandes zwischen den beiden Gittern einstellbar. Somit kann durch Justage die Pulslänge minimiert werden. Da der Puls jedoch bei der Verstärkung spektral etwas schmaler wird und er darüber hinaus auch Phasenmodulation höherer Ordnungen erfährt, wird der komprimierte verstärkte Puls stets etwas länger sein als der dem Nachverstärker zugeführte Oszillatorpuls.

Daneben kann man auch durch Veränderung des Gitterabstandes Pulse mit gleichem Spektrum und gleicher Pulsenergie erhalten und dabei die Pulslänge und damit auch die Intensität der Pulse verändern, was innerhalb dieser Arbeit ausgenutzt wurde (siehe Kapitel 5.3). Die Verlängerung des Pulses gegenüber der kürzesten möglichen Pulslänge ist mit sowohl positiver als auch negativer Phasenmodulationskonstante möglich, je nachdem ob man den Gitterabstand verkürzt oder verlängert. Man kann damit also Pulse erzeugen, deren Zentralwellenlänge während des Pulses ansteigt oder sinkt.

Auch hier wurde im Aufbau nur ein Gitter verwendet, was im Strahlengang durch Retroreflektoren insgesamt vier mal benutzt wird. Die Veränderung der Pulslänge ist dabei nicht mit einer Veränderung der Strahlage verbunden. Die Breite der Gitter von 11 cm limitiert die spektrale Breite der Pulse auf 11 nm, und damit ist die Pulslänge ≥ 130 fs. Die Verstärkung kürzerer, spektral breiterer Pulse kann durch Verwendung von Gittern mit kleinerer Gitterkonstante erzielt werden. Dann wird ein breiteres Spektrum auf den gleichen Winkelbereich verteilt. Dies fordert jedoch auch ein breiteres Spektrum, damit der Puls im Strecker auf eine ausreichend lange Pulslänge gestreckt wird, und optische Komponenten im Verstär-

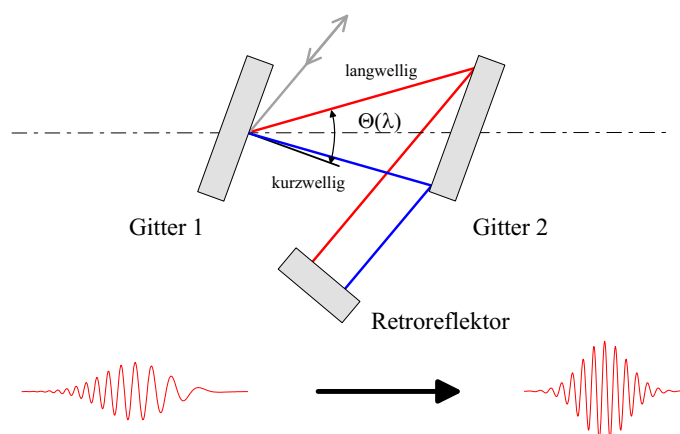


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau eines Gitterkompressors. Mit langwellig bzw. kurzwellig ist der jeweilige Anteil des aufgespaltenen Spektrums bezeichnet.

ker nicht zerstört werden. Das Experimentieren mit Pulsen mit einer spektralen Breite von 11 nm und einer Pulslänge ≥ 130 fs verspricht hier die bessere energetische Auflösung der Photofragmente.

Regenerativer Verstärker

Kernstück der Pulsverstärkung ist der Titan-dotierte Saphir-Kristall, der mit Licht im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 600 nm hinreichender Intensität angeregt, Licht im Wellenbereich zwischen 670 nm und 900 nm verstärken kann. Das spektrale Verstärkungsprofil hat dabei sein Maximum im Wellenlängenbereich von 780 nm bis 800 nm. Bei einem einfachen Durchgang durch den Kristall erfährt der Lichtpuls eine Verstärkung von etwa einem Faktor 3. Um eine Verstärkung von etwa 7 nJ auf 1,4 mJ, also um 2×10^5 zu erzielen, würde es demnach elf Durchgängen durch den Kristall bedürfen. Da die Verstärkung nicht einheitlich ist, sondern aufgrund des Abbaus der Besetzungsinversion mit jedem Pulsdurchgang abnimmt, sind etwa 18 Durchgänge erforderlich. Um dem verstärkten Puls ein möglichst gutes Strahlprofil zu verleihen, ist es von Vorteil, die Durchgänge durch den Kristall kollinear zu wählen. Man gelangt dadurch zum Aufbau eines sogenannten regenerativen Verstärkers.

Der optische Strahlengang in (Abbildung 3.3) soll im folgenden kurz erklärt werden. Die beiden Hohlspiegel HS1 und HS2 sorgen wie in einem Resonator dafür, daß ein Puls hin und herlaufen kann, wobei der Puls beim Durchlaufen des gepumpten Kristalls immer eine Verstärkung erhält. Der Puls tritt in den Kristall an den Endflächen unter dem Brewsterwinkel ein, so daß dabei keine Reflexionsverluste entstehen. Die im Bild rechte Endfläche dient außerdem zum Einkoppeln des gestreckten Oszillatorpulses, welcher vertikal polarisiert ist

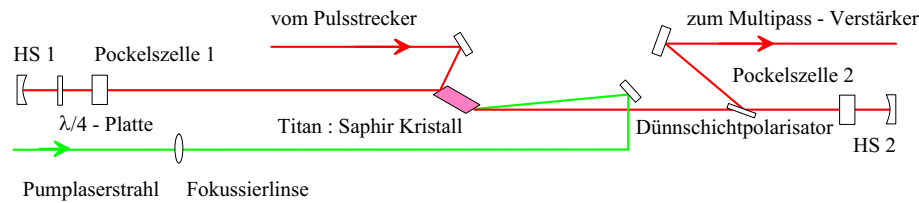


Abbildung 3.3: Aufbau des regenerativen Verstärkers

und deshalb in den Resonator hinein reflektiert wird. Durch Passieren der $\lambda/4$ -Platte auf dem Hin- und Rückweg zu Endspiegel HS1 wird seine Polarisation gedreht, deshalb verbleibt er für einen Umlauf im Resonator. Erneutes zweimaliges Passieren der $\lambda/4$ -Platte dreht die Polarisation, und der Puls verläßt den Resonator wieder. Dies wird nach einem Laserpuls vom Pumplaser verhindert, indem Pockelszelle 1 geschaltet wird, die dadurch auch zu einem $\lambda/4$ -Verzögerer wird und den Effekt der $\lambda/4$ -Platte aufhebt. Der Puls bleibt für mehrere Umläufe im Resonator und wird verstärkt, bis durch Anlegen eines Spannungsimpulses an Pockelszelle 2 die Polarisation des Pulses abermals in Vertikalrichtung gedreht wird, was den Puls durch den Dünnschichtpolarisator auskoppelt. Hinter Endspiegel HS2 ist eine Photodiode angebracht, auf die ein geringer Teil der im Resonator umlaufenden Pulsenergie transmittiert wird. Mit einem Oszilloskop kann so der Verstärkungsverlauf beobachtet werden. Um eine maximale Pulsenergie zu erhalten, wählt man den Zeitpunkt des Auskoppelns so, daß aufgrund des Abbaus der Besetzungsinversion keine weitere Verstärkung mehr erfolgt.

Doppelpaßverstärker

Danach wird der Puls noch durch zweimaliges Durchlaufen unter leicht verschiedenen Winkeln eines zweiten Kristalls weiter verstärkt. Beide Kristalle werden mit dem Licht desselben schon beschriebenen Lasers gepumpt. Dieses wird dazu mit einer $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte und einem Polarisationsstrahlteiler in einem einstellbaren Verhältnis aufgeteilt. Ein optimales Strahlprofil wurde erreicht, wenn der regenerative Verstärker mit etwa 40 % der Leistung des Pumplasers betrieben wurde, und der Rest der Pumplaserleistung dem Doppelpaßverstärker zugeführt wurde.

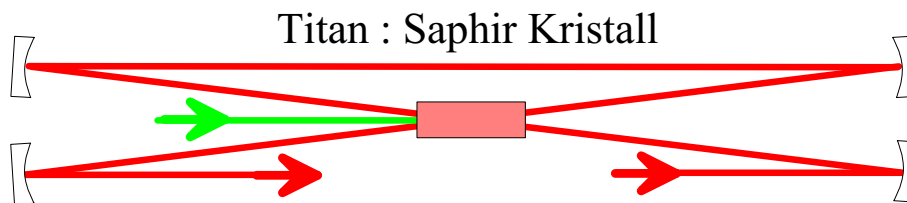


Abbildung 3.4: Aufbau des Doppelpaßverstärkers

3.2.5 Diagnostik zur Pulscharakterisierung

Um theoretische Vorhersagen umfassend zu testen, ist die Durchführung von Messungen mit unterschiedlichen Parametern erforderlich. Insbesondere sollen durch den Vergleich zweier oder mehrerer Messungen mit gleicher Pulsenergie aber unterschiedlicher Pulslänge direkt intensitätsabhängige Effekte, die durch die Theorie der lichtinduzierten Potentiale vorhergesagt werden, experimentell nachgewiesen werden.

Dazu ist es notwendig, insbesondere die Pulsparameter Pulsenergie und Pulslänge sowie das Spektrum des Pulses bestimmen zu können.

Die Pulsenergie wurde aus dem Quotienten der mittleren Leistung des Femtosekundenlaserstrahls, die mit einem thermischen Leistungsmeßgerät ermittelt wurde, und der Pulswiederholrate bestimmt. Die Pulswiederholrate konnte durch die Wiederholrate des Pump lasers festgelegt werden. Bei dieser Art der Bestimmung der Pulsenergie ist es bedeutsam, daß wirklich nahezu alle Energie in den der Repetitionsrate entsprechenden Pulsen enthalten ist, also daß zum Beispiel keine Doppel-, Vor- oder Nachpulse generiert werden. Diese können entstehen, wenn der Auskoppelzeitpunkt im regenerativen Verstärker so gewählt wird, daß der verstärkte Puls nicht mit einem Male vollständig ausgekoppelt wird. Um dies ausschließen zu können, wurde der Pulsverlauf während der Experimente immer durch eine schnelle Photodiode und ein Oszilloskop beobachtet.

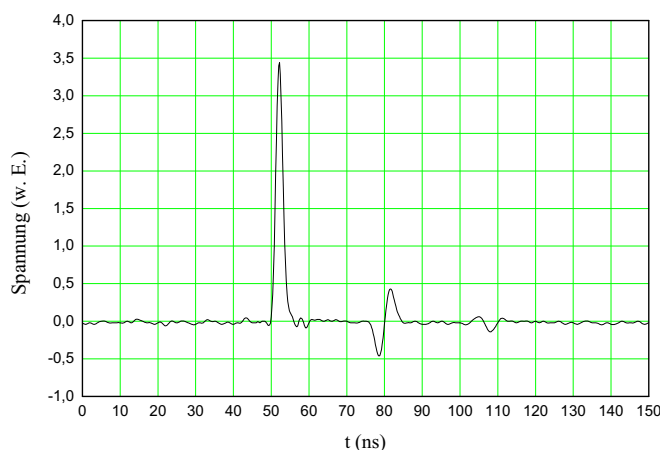


Abbildung 3.5: Mit einer schnellen Photodiode (Anstiegszeit 1 ps) und einem digitalem Oszilloskop aufgenommener Pulsverlauf. Die Nachschwingung 30 ns nach dem Laserpuls entstand durch Reflexion des elektrischen Signales im Kabel, was leicht durch Verlängerung dieses verifiziert werden konnte.

Die Intensität der verstärkten spontanen Emission konnte durch Betreiben des Verstärkers bei

Abblockung des Oszillatorstrahles nach oben abgeschätzt werden. Sie lag demnach unter 0,1 %.

Die Pulslänge wurde mit einem zum System mitgelieferten Autokorrelator bestimmt. Während jeder Messung wurde die Autokorrelation über die RS 232 Schnittstelle auf einen Rechner übertragen. Durch Anpassen einer Gaußkurve konnte so die Halbwertsbreite der Autokorrelation genau bestimmt werden.

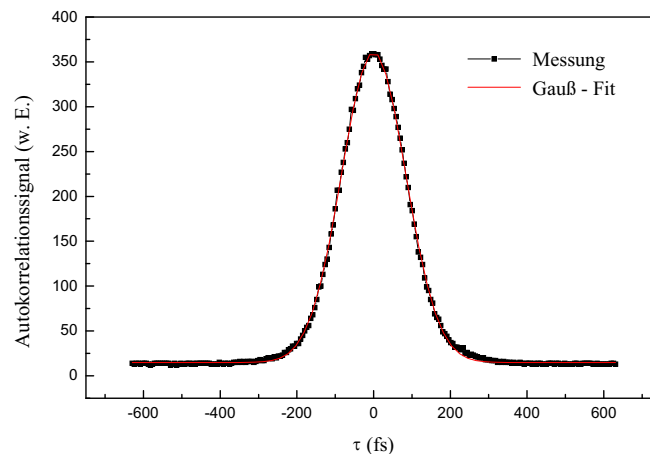


Abbildung 3.6: Typische gemessene Autokorrelation zur Bestimmung der zeitlichen Laserpulsbreite. Die genaue Halbwertsbreite wurde durch Anpassen einer Gaußfunktion bestimmt.

Parallel dazu wurde das Spektrum der Pulse mit einem Faserspektrometer bestimmt. Die Einkopplung eines Glasplattenreflexes in die Faser erfolgte mittels einer Ulbrichkugel.

Das transversale Intensitätsprofil im Fokus wurde durch Abrastern der transmittierten Intensität einer in x - und y -Richtung beweglichen $1\ \mu\text{m}$ großen Lochblende bestimmt. Die transmittierte Intensität wurde dabei mit einer großflächigen Photodiode ermittelt, indem der Photostromverlauf mit einem Digitaloszilloskop aufgenommen wurde. Das Zeitintegral des abfallenden Stromes wurde dabei als eine zur transmittierten Intensität proportionale Größe verwendet. Um eine Zerstörung der Lochblende zu vermeiden und um Sättigung des Signals von der Photodiode zu verhindern, wurde die Bestimmung des Fokusradius mit einem Glasplattenreflex vorgenommen.

Vor jeder Messung wurde zusätzlich der Laserstrahlparameter a vor dem Fokussierspiegel mit einem Meßschieber bestimmt. Da sich das Strahlprofil in guter Näherung durch eine

Gauß-Funktion beschreiben läßt, ist die Transmission eines Schlitzes mit Breite b :

$$T_{max} = \frac{1}{\pi a} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} dy \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{a^2}\right) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \operatorname{erf}\left(\frac{b}{\sqrt{2}a}\right) \quad (3.1)$$

Für $a = b$ gilt:

$$T_{max} = 0,52 \quad (3.2)$$

Wählt man also die Schlitzbreite so, daß maximal gerade 52 % transmittiert werden, so entspricht der Strahlparameter a der Schlitzbreite b . x und y sind die Koordinaten in Transverallrichtung zur Laserstrahlrichtung. Anhand des Strahlparameters kann der Fokusradius r_{Fokus} des Gaußschen Strahls gemäß

$$r_{Fokus} = \frac{\lambda f}{2\pi a} \quad (3.3)$$

ermittelt werden. Der so ermittelte Fokusradius stimmte bei dem Laserstrahl vom „Spitfire“-Lasersystem bis auf etwa 5 % mit dem mit der Lochrastermethode bestimmten Wert überein.

3.3 Optischer Aufbau zur Messung mit UV-Femtosekundenpulsen

Zum experimentellen Test der in Kapitel 2.1 diskutierten LIP-Effekte, die im Zusammenhang mit der Veränderung der Wellenlänge des Lichtes stehen, wurden zum Vergleich Experimente mit frequenzverdoppelten Femtosekundenpulsen durchgeführt. Dazu wurde eine Anordnung aufgebaut, mit der frequenzverdoppelte Pulse mit verschiedenen Längen unter Beibehaltung des Spektrums und der Pulsenergie erzeugt werden konnten. Zusätzlich ließ der Aufbau die Bestimmung der Länge der frequenzverdoppelten Pulse zu.

Die Frequenzkonversion intensiver Femtosekundenpulse erfolgt mit hoher Effizienz in geeigneten optisch nichtlinearen Kristallen wie BBO oder KDP. Ein Problem ist dabei, daß die Phasenanpassung nicht für das gesamte Spektrum des Pulses ideal realisiert werden kann. Daher verwendet man dünne Kristalle, um die Fehlanpassung möglichst gering zu halten und damit ein breites Spektrum zu verdoppeln. Dies ist Voraussetzung für die Erzeugung kurzer frequenzkonvertierter Pulse. Zu dünne Kristalle wiederum weisen eine niedrigere Verdopplungseffizienz auf. Im vorliegenden Fall wurde ein 1 mm dicker KDP-Kristall verwendet.

Um jeweils möglichst hohe Pulsenergien zur Verfügung zu haben, ist die Änderung der Pulslänge hier jedoch nicht einfach durch Verlängerung der Pulslänge der Grundwelle durch Änderung des Abstandes der Kompressorgitter zu erreichen. Dies wäre mit einem erheblichen Verlust an Konversionseffizienz verbunden.

Eine Lösungsmöglichkeit zur Erzeugung eines längeren Pulses gleicher Energie wäre, einen längeren Grundwellenpuls zu erzeugen, und durch Verringerung des Strahlquerschnittes die

entsprechende Verdopplungseffizienz aufrecht zu erhalten. Der frequenzverdoppelte Laserstrahl müßte dann durch ein Teleskop auf die gleichen Strahlparameter wie im Fall der kürzeren Pulse gebracht werden.

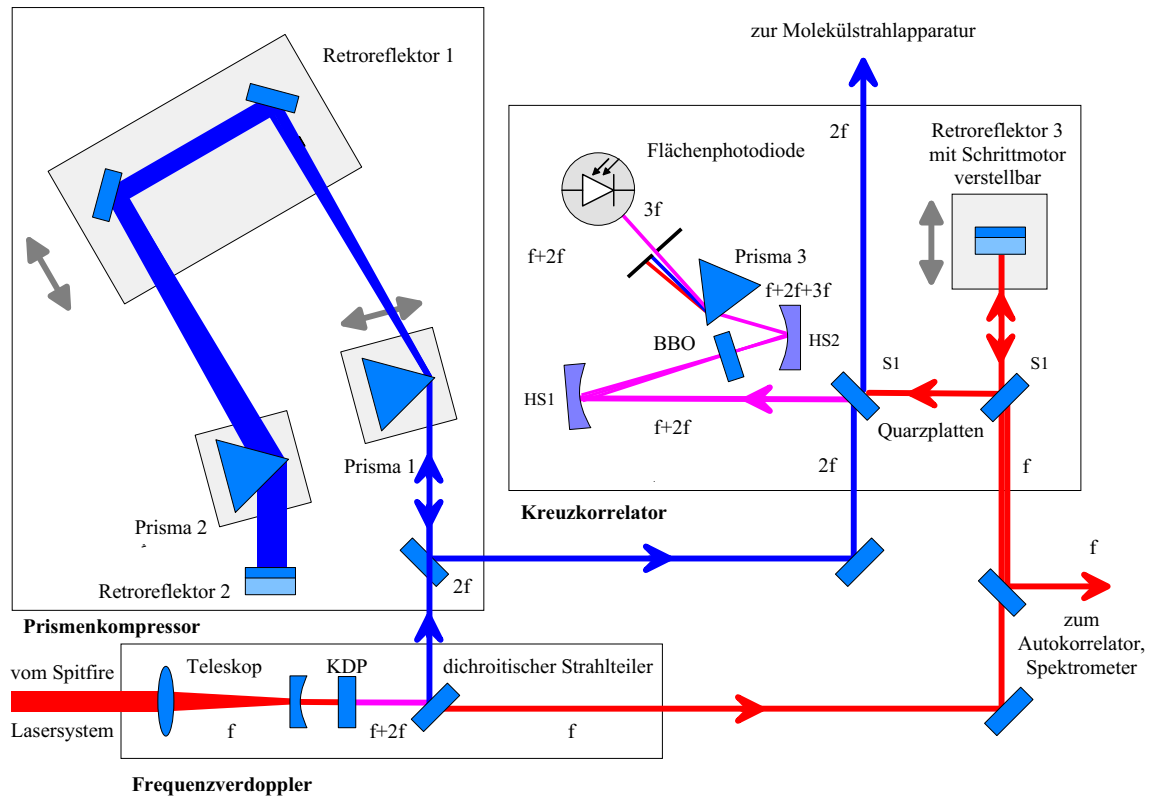


Abbildung 3.7: Optischer Strahlengang zur Erzeugung, Kompression und Bestimmung der Pulslänge frequenzverdoppelter Femtosekundenpulse

Bei der hier gewählten Möglichkeit wurde die Änderung der Pulslänge nach der Frequenzverdopplung erzielt. Dazu wurde ein Quarzprismenkompressor aufgebaut. Die Bestimmung der Pulslänge der frequenzverdoppelten Femtosekundenpulse erfolgte dabei durch Messung der Kreuzkorrelationsfunktion der frequenzverdoppelten Pulse mit den Pulsen der Grundwelle.

In Abb. 3.7 ist der verwendete optische Aufbau dargestellt. Durch ein Teleskop wird der Strahlquerschnitt zunächst in seinem Durchmesser halbiert. Dies führt zur Vervierfachung der Intensität und damit zur Erhöhung der Effizienz der dem Teleskop im Strahlengang folgenden Frequenzverdopplung. Eine weitere Verkleinerung des Strahldurchmessers hätte noch stärkere Sättigungserscheinungen im Zentrum des Strahls zur Folge und würde zu einer Verschlechterung des frequenzverdoppelten Strahlprofiles führen. Nach der Frequenzverdopplung werden die UV-Pulse durch einen dichroitischen Strahlteiler in den Prismenkompressor umgelenkt, während die Pulse der Grundwelle durch den dichroitischen Strahl-

teiler transmittiert werden.

Im Prismenkompressor durchlaufen die verschiedenen spektralen Komponenten des Pulses unterschiedlich lange optische Wege. Auf diese Weise erhält man wie beim Gitterkompressor eine Anordnung mit negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion. Prismenkompressoren haben den Vorteil eines geringen Transmissionsverlustes. Bei einer Wellenlänge von 392 nm haben Quarz-Brewsterprismen einen Winkel von 68° . Die hier verwendeten gleichseitigen Prismen (60°) kommen damit Brewsterprismen sehr nah. Es ergibt sich ein Transmissionsverlust von 0,5 % pro Fläche, woraus man einen Gesamtverlust von 4 % im Prismenkompressor erhält. Bei kleineren Wellenlängen als 400 nm ist man auf die Verwendung von Quarz-Prismen angewiesen, da Materialien mit höherer Dispersion wie etwa SF 10 schon erheblich absorbieren. Bei den mit den hier anliegenden Intensitäten verbundenen Energie-deponierung träten dann im Glas Schädigungen auf. Daher benötigt man vergleichsweise große Prismenabstände l , um eine entsprechende Gruppengeschwindigkeitsdispersion zu erreichen. Die Änderung der Gruppengeschwindigkeitsdispersion und damit eine Änderung der Pulslänge wird hier durch Verschieben des Retroreflektors 1 (Abb. 3.7) erreicht. Für die Dispersion zweiter Ordnung einer Brewsterprismenkompressoranordnung gilt

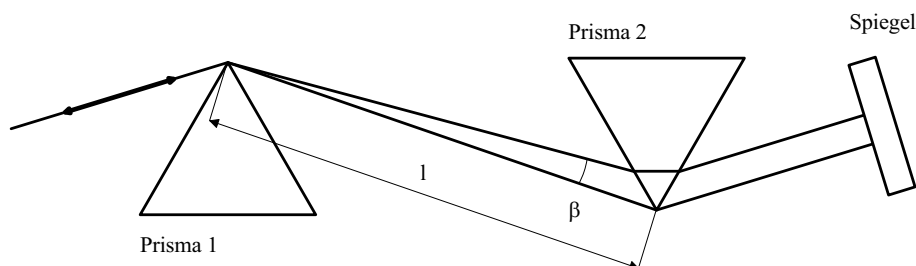


Abbildung 3.8: Prismenkompressor mit Erklärung der in den Formeln zur Berechnung Gruppengeschwindigkeitsdispersion auftretenden geometrischen Variablen

$$k_2(l) = \frac{\lambda_0^3}{2\pi c} \times 4l \left\{ \left[\frac{d^2 n}{d\lambda^2} + \left(2n - \frac{1}{n^3} \right) \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \right] \sin(\beta) - 2 \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \cos(\beta) \right\} \quad (3.4)$$

Dabei ist n der Brechungsindex des Prismenmaterials, die geometrischen Größen β und l werden in Skizze 3.8 erklärt.

Wenn man für $l \sin(\beta)$ die doppelte Strahlbreite 3 mm einsetzt und $\cos(\beta) = 1$ setzt, dann gilt für die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GGD) einer Quarzprismenanordnung bei 392 nm:

$$GGD[\text{fs}^2](l) = 1241 - 11,4 \times l[\text{mm}] \quad (3.5)$$

Die beiden Quarzglasplatten S1 und S2 dienen als Strahlteiler. Sie führen jeweils einen 1 %-Reflex der zweiten Harmonischen und der Grundwelle nach nahezu gleich langem optischen Weg wieder übereinander auf Hohlspiegel HS1. Dieser fokussiert die Pulse beider Wellenlängen auf einen BBO-Kristall von $70 \mu\text{m}$ Dicke. Dieser ist so geschliffen, daß er etwa bei senkrechtem Einfallswinkel die Phasenanpassungsbedingung für die Summenfrequenzzeugung erfüllt. Durch Verschieben des Retroreflektors 3 läßt sich die zeitliche Überlappung des frequenzverdoppelten Pulses mit dem Puls der Grundwelle einstellen. Der Hohlspiegel HS2 parallelisiert den Strahl wieder. Die Summenfrequenz von 262 nm wird durch Prisma 3 von der Grundwelle und der zweiten Harmonischen räumlich getrennt. Mit Hilfe einer großflächigen Photodiode kann die Energie der Summenfrequenzpulse gemessen werden. Abhängig vom Laufzeitunterschied τ des frequenzverdoppelten Pulses zum Grundwellenpuls gilt für die Energie des Summenfrequenzpulses:

$$E_{Puls} \sim \int_{-\infty}^{\infty} I_{\omega}(t - \tau) I_{2\omega}(t) dt \quad (3.6)$$

Dieser Laufzeitunterschied läßt sich mit einer schrittmotorgetriebenen Mikrometerschraube mit einer Schrittweite entsprechend $8,3 \text{ fs}$ definiert verstellen. Der Schrittmotortreiber wurde über die Centronics Schnittstelle eines Rechners gesteuert. Der Spannungsverlauf an der Photodiode wurde auf ein digitales Oszilloskop gegeben. Das Integral des abfallenden Spannungsverlaufes wurde über eine GPIB-Schnittstelle vom Rechner aufgenommen. Somit dient das Oszilloskop gleichzeitig als Boxcar-Integrator, wodurch der Einfluß von Fremdlicht, das auf die Photodiode fällt, unterdrückt wird.

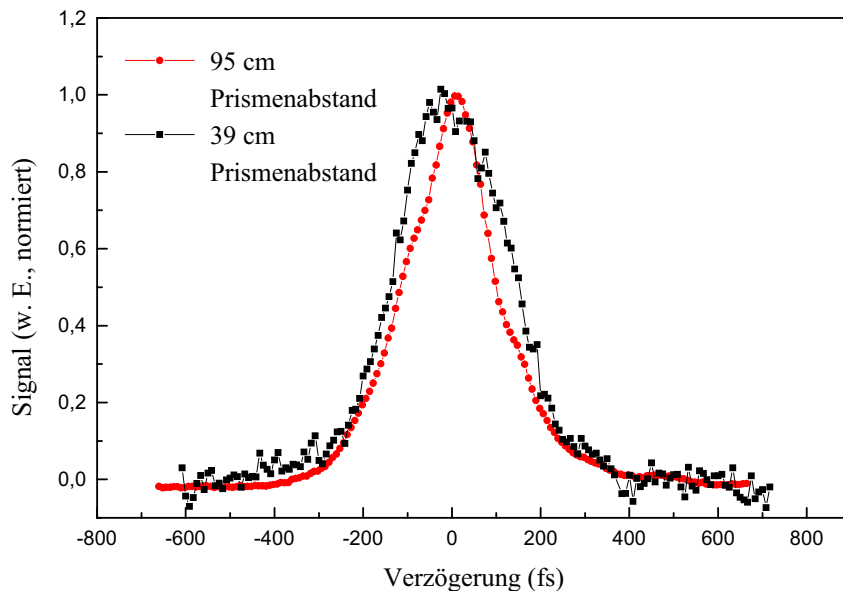


Abbildung 3.9: Gemessene Kreuzkorrelationsfunktionen bei unterschiedlichen Prismenabständen im Prismenkompressor

Die so ermittelte Kreuzkorrelationsfunktion ermöglicht in Verbindung mit der Messung der Autokorrelation der Grundwelle die Bestimmung der Länge der frequenzverdoppelten Pulse durch numerische Entfaltung. Unter Annahme gaußförmiger Pulse gilt:

$$\tau_{Kreuzkor.}^2 = \tau_{\omega}^2 + \tau_{2\omega}^2. \quad (3.7)$$

Das frequenzverdoppelte Spektrum besaß eine Breite von 7 nm, was einer Frequenzbreite von

$$\Delta\nu = c \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} \quad (3.8)$$

$1,34 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ entspricht. Gaußförmige Pulse sind bandbreitebegrenzt, wenn gilt [Wil84]

$$\tau \times \Delta\nu = 0,441 \quad (3.9)$$

gilt. Daraus ergibt sich theoretisch eine minimal zu erreichende Pulsdauer von 32 fs.

Damit kann man abschätzen, in welchem Größenordnungsbereich l liegen sollte. Gleichung (2.31) in [Kas97] kann wie folgt umformuliert werden. Einem Puls mit negativer Phasenmodulation mit Länge τ_0 (von 200 fs) muß die Gruppengeschwindigkeitsdispersion G zugeführt werden, damit er bandbreitebegrenzt wird und seine Minimalpulsbreite τ_{min} (von 32 fs) erreicht:

$$\tau_0 = \tau_{min} \sqrt{1 + (4 \ln(2))^2 \left(\frac{GGD}{\tau_{min}^2} \right)} \quad (3.10)$$

Löst man nach der Gruppengeschwindigkeit auf und verwendet Gleichung 3.5, so erhält man für l 552 mm. Aufgrund von Phasenmodulation höherer Ordnung geben diese Gleichungen nur die Größenordnung der erreichbaren Pulslänge bzw. des dazu erforderlichen Prismenabstandes wieder.

Die Bestimmung der Länge des frequenzverdoppelten Pulse wäre auch durch die unmittelbare Messung der Autokorrelation denkbar. Dies würde den optischen Aufbau vereinfachen. Es gibt jedoch keine Kristalle, die sich zu einer Frequenzverdopplung von 392 nm eignen.

Eine weitere Möglichkeit der Messung der Autokorrelation besteht darin, statt der Frequenzkonversion einen Detektor zu verwenden, der nur durch Zweiphotonenabsorption ein Signal liefert. Die Zweiphotonenabsorption ist wie die Erzeugung der zweiten Harmonischen ein Prozess, dessen Wahrscheinlichkeit proportional zum Quadrat der eingestrahnten Intensität ist. Im Wellenlängenbereich um 800 nm ist diese Methode zur Messung der Autokorrelation etabliert.

Man verwendet dazu Dioden aus einem Halbleitermaterial mit einer Bandlücke, die größer als die Photonenenergie von etwa 1,6 eV ist. Eine elektronische Anregung des Halbleiters kann dann nur durch Absorption zweier Photonen erfolgen.

Im vorliegenden Fall benötigte man einen Detektor aus einem Material mit einer Bandlücke, die größer als 3,2 eV ist. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Diamant-Bauelement

getestet. Diamant besitzt eine Bandlücke, die größer als 5 eV ist. Leider konnte dabei nur ein schwaches, zur Intensität weitgehend proportionales Signal detektiert werden. Ebenso vorstellbar wäre die Verwendung einer Photokathode, einem Bauelement, in dem sich im Vakuum eine Kathode befindet, und kreisförmig über ihr eine Anode angeordnet ist. Durch Bestrahlung der Kathode mit Licht werden aus dieser Elektronen herausgelöst, die unter Anlegen einer Spannung zum Fließen eines meßbaren Stromes führen. Hat das Kathodenmaterial eine Austrittsarbeit, die über der Photonenenergie liegt, so sollte das Herauslösen der Elektronen nur durch einen Zweiphotonenprozeß möglich sein. Ein Versuch mit einer Goldphotokathode wies jedoch ebenfalls nur ein lineares Antwortverhalten auf.

3.4 Nd:YAG-Laser

Zu Beginn dieser Arbeit stand zunächst nur ein Nd:YAG ns-Laser zur Verfügung, mit dem auch Experimente zum Test lichtinduzierter Potentiale durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 5.2).

Dieser Nd:YAG Laser ist ähnlich wie der Pumplaser für den Nachverstärker gütegeschaltet. Um kürzere und damit intensivere Pulse erzeugen zu können, ist die Güteschaltung hier mit einer Pockelszelle, einer $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte und einem Polarisator realisiert. Man erreicht damit Pulslängen von 9 ns. Der Nd:YAG - Laser Kristall, wird durch gepulste Blitzlampen gepumpt. Die Pulswiederholrate ist nur in geringem Umfang abweichend von 20 Hz einstellbar, da dies über den thermooptischen Effekt im Laserkristall die geometrische Form des Resonators ändert, die zur Zerstörung des Lasers und nachfolgender optischer Komponenten führen kann. Die im Oszillator erzeugten Pulse werden danach noch einmal in einem mit Blitzlampen gepumpten Nd:YAG-Kristall nachverstärkt. Man erreicht Pulsenergien von 600 mJ. Diese können sehr effizient mit einem geheizten KDP-Kristall frequenzverdoppelt werden. Man erhält 8 ns-Pulse mit einer Pulsenergie von 220 mJ bei einer Wellenlänge von 532 nm.

Kapitel 4

Die Ionenstrahlapparatur

Bei einem Experiment zum Nachweis lichtinduzierter Potentiale am H_2^+ ist es wünschenswert, alle notwendigen Ausgangsdaten möglichst genau experimentell bestimmen zu können. Dazu gehört, daß vor der Wechselwirkung mit dem Laserpuls zur Generierung der lichtinduzierten molekularen Struktur schon H_2^+ als solches vorliegt. Andernfalls ist man auf komplizierte theoretische Modelle zur Ionisation des Wasserstoffs unter Einbeziehung der kurzen Zeitskala der ablaufenden Prozesse angewiesen, was seinerseits selbst der experimentellen Überprüfung bedarf [Wal98].

Für ein Experiment mit H_2^+ bietet sich daher die Verwendung einer Molekülionenstrahlapparatur an. In ihr wird H_2^+ durch eine Gasentladung in einer Ionenquelle generiert, die gegenüber dem Rest der Apparatur auf einem positiven Potential von einigen kV liegt. Der dadurch gebildete, nachfolgend noch massenselektierte und stark kollimierte Ionenstrahl wird mit dem Laserfokus gekreuzt. Die dabei entstehenden Photofragmente werden auf ein zweidimensionales Multikanalplatten-Detektionssystem projiziert.

Die verwendete Garchinger Ionenstrahlapparatur hat schon eine lange Geschichte in der Molekülspektroskopie. Ursprünglich wurden an ihr Molekülspektren von Edelgashydriden (ArH , ArD , NeH , HeH) und H_3 aufgenommen, sowie Lebensdauermessungen an H_3 durchgeführt [Bru94], [Wun93], [Wun94]. Nachfolgend wurde sie von Christof Wunderlich für Photodissoziationsexperimente umgerüstet. Er bestimmte Potentialkurven von Ar_2^+ , ermittelte die Population der rovibronischen Zustände der Ar_2^+ -Moleküle im Strahl und führte erste Experimente in starken Lichtfeldern mit Ar_2^+ zum Nachweis lichtinduzierter Potentiale durch [Wun95]. Während der vorliegenden Arbeit wurde die Apparatur weiterentwickelt, um insbesondere die Impulsauflösung der Photofragmente zu verbessern und den Intensitätsvolumeneffekt deutlich zu verringern. Die Beschreibung der Apparatur auf ihrem jetzigen Stand soll Gegenstand nachfolgender Ausführungen sein. Der prinzipielle Aufbau der Ionenstrahlapparatur ist in Abb. 4.1 skizziert.

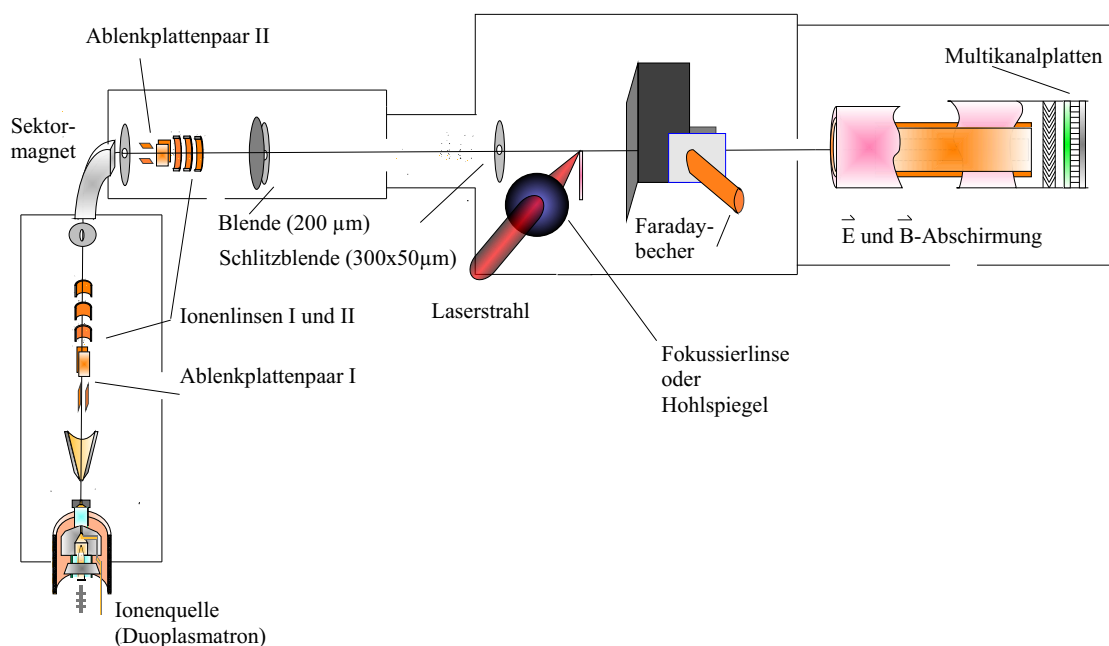


Abbildung 4.1: Aufbau der Ionenstrahlapparatur

4.1 Ionenquelle: Herstellung des H_2^+ -Molekülions

Am Beginn des Ionenstrahlengangs steht die Molekülionenquelle. Sie ist mit Wasserstoffgas mit einem Druck von etwa 10^{-4} bar gefüllt. Durch Anlegen einer Gleichspannung von etwa 400 Volt zwischen einer Hohlkathode und einer Anode aus Edelstahl wird in ihr eine Gasentladung unterhalten. Das Oberteil der Hohlkathode zeichnet sich durch die scharfe kegelstumpfförmige Kante aus, wodurch die für das Entstehen der Gasentladung erforderlichen hohen elektrischen Felder entstehen. Bei Experimenten mit H_2^+ unterlag die Hohlkathode einem starken Verschleiß durch Kathodenzerstäubung. Dabei wurde die spitze regelmäßige Form der Hohlkathode zerstört, was ihre Erneuerung in regelmäßigen Abständen zur Aufrechterhaltung eines ausreichend hohen Ionenstroms erforderte. Zwischen Hohlkathode und Anode dient eine Zwischenelektrode zur Einschnürung des durch die Entladung entstehenden Plasmas. Zum gleichen Zweck ist zusätzlich um die Ionenquelle eine Magnetspule angebracht. Sie erzeugt ein Magnetfeld in axialer Richtung und zwingt damit geladene Teilchen auf eine Spiralbahn. In der Anode befindet sich ein Loch mit einem Durchmesser von 0,18 mm. Durch dieses können Teilchen aus der Ionenquelle heraus diffundieren. Die Wahl der Betriebsparameter Entladungsspannung, Zwischenspannung, Magnetfeldstärke sowie Druck und Temperatur in der Ionenquelle bestimmt in herausragendem Maße die Konzentration von H_2^+ -Ionen vor dem Anodenloch und damit entscheidend den extrahierbaren Ionenstrom. Ein hoher Ionenstrom ist unabdingbar zum Erreichen eines entsprechend guten Signal-Rausch-

Verhältnisses bei den Photodissoziationsexperimenten. Er erlaubt zusätzlich eine gute Kollimation des Strahls. Darauf soll später noch weiter eingegangen werden. Ziel der Wahl der Betriebsparameter ist also ein möglichst hoher Ionenstrom. Dieser wurde unter den in Tab. 4.1 aufgelisteten Bedingungen erreicht.

| | |
|--------------------|-------|
| Entladungsspannung | 420 V |
| Zwischenspannung | 97 V |
| Magnetstrom | 1,4 A |
| Druck | 10 Pa |

Tabelle 4.1: Betriebsparameter der Ionenquelle zum Erreichen eines maximalen Ionenstroms.

Die Wahl dieser Parameter zum Erreichen des maximalen Ionenstroms läßt sich qualitativ verstehen. So führt z.B. ein zu hohes inhomogenes Magnetfeld dazu, daß die Ionen zur Quellenmitte, also vom Anodenloch weg, bewegt werden. Ein zu niedriges Magnetfeld hingegen schnürt die geladenen Teilchen nicht genügend ein, sie sind dann über ein zu großes Volumen in der Quelle verteilt. Noch entscheidender war jedoch der Druck. Unter dem Optimaldruck von 10 Pa konnte keine Zündung der Ionenquelle erreicht werden. Daher wurde zur Zündung zunächst ein höherer Druck von etwa 100 Pa eingestellt. Bei sinkenden Druck konnte dann die Entladung aufrecht erhalten werden. Eine noch weitere Senkung des Druckes auf etwa 8 Pa erhöhte zunächst den Strom nicht mehr wesentlich, es bestand jedoch die Gefahr der Löschung der Entladung. Die vermehrte Erzeugung von H_2^+ unter solch niedrigem Druck ist sowohl auf die damit verbundene niedrige Rekombinationsrate als auch auf die verminderte Bildung von H_3^+ als Konkurrenzprozeß zurückzuführen [Koo87]. Der Hauptbildungsprozeß des H_2^+ ist Elektronenstoßionisation. Dies konnte durch die experimentelle Bestimmung der Verteilung der Besetzung der rovibronischen Niveaus des H_2^+ bestätigt werden (siehe Abschnitt 5.1). Die Einstellung des Druckes in der Ionenquelle wurde durch ein regelbares Leckventil erreicht. Zur Kontrolle des Druckes in der Ionenquelle wurde während dieser Arbeit ein kapazitiv ausgelesenes Membrandruckmeßgerät installiert. Für dieses war die Anfertigung eines Steuergerätes erforderlich, da das kommerziell erhältliche, für den Meßkopf vorgesehene Steuergerät nicht für den Einsatz unter Hochspannung tauglich ist. Der Einfachheit wegen wurde die Stromversorgung durch mit auf Hochspannungspotential liegenden Akkumulatoren realisiert.

4.2 Ionenoptik

Die Aufgabe der Ionenoptik besteht darin, einen möglichst intensiven, hochkollimierten schmalen Strahl zu realisieren. Die Stromstärke des von der Ionenquelle extrahierten Stromes betrug bei einer hier stets verwendeten Beschleunigungsspannung von 11,1 kV und

unter den im vorigen Abschnitt geschilderten Betriebsbedingungen der Ionenquelle gewöhnlich $50\ \mu\text{A}$, wovon durch Massenselektion im Sektormagneten zunächst etwa $15\ \mu\text{A}\ \text{H}_2^+$ extrahiert werden konnten.

Nach der Beschleunigung ist der Molekülstrahl infolge der gegenseitigen Abstoßung der Ionen divergent. Linse 1 vor dem Sektormagnet wurde mit etwa 8 kV betrieben. Sie bildet zusammen mit Linse 2 nach dem Sektormagneten, die mit etwa $-10\ \text{kV}$ beschaltet wurde, ein Teleskop, das den Strahl parallelisiert. Der so erhaltene Strahl wurde anschließend durch eine kreisrunde Blende mit einem Durchmesser von $200\ \mu\text{m}$ und durch eine rechteckige Blende ($50\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$), die sich im Abstand von 53 cm voneinander befanden, kollimiert. Der kollimierte Molekülstrahl wurde mit dem Laserstrahl gekreuzt. Die Wahl einer rechteckigen Blende, die mit ihrer Längsseite in Laserstrahlrichtung eingebaut wurde, weist gegenüber einer runden Blende zwei wesentliche Vorteile auf:

- Mit Ausnahme des Nd:YAG-Lasers hatten die in der Arbeit verwendeten Laserstrahlen eine Rayleighlänge von einigen Millimetern. Dabei kann auch bei einem $300\ \mu\text{m}$ langen Wechselwirkungsvolumen die Intensitätsvariation in Strahlrichtung als konstant angesehen werden. Senkrecht zu Laser- und Molekülstrahlrichtung konnte jedoch durch die damit auf $50\ \mu\text{m}$ erreichte Beschränkung des Wechselwirkungsvolumens eine Reduzierung des Intensitätsvolumeneffektes erreicht werden. Der Fokusedurchmesser betrug bei den meisten Messungen mit einer Wellenlänge von $785\ \text{nm}$ $108\ \mu\text{m}$. Gegenüber einer Blende von $50\ \mu\text{m}$ Durchmesser hat die $300\ \mu\text{m}$ lange Blende den Vorteil, daß pro Laserschuß eine höhere Anzahl an Fragmenten entstand, was eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses mit sich brachte.
- Bei den Messungen wurde die Polarisierung senkrecht zu Laser- und Molekülstrahlrichtung gewählt. Parallel dazu ausgerichtete Moleküle erfahren die maximale Kopplung zum Laserfeld. Die Fragmente dieser Moleküle sind also für die Interpretation am interessantesten. Mit der in dieser Richtung kleinen Strahlbreite wurde in diese Richtung auch die beste Energieauflösung der Photofragmente erzielt.

Je zwei Ablenkplattenpaare vor und nach dem Sektormagnet, die an regelbare Spannungen angeschlossen waren, dienten der Richtungsjustage des Molekülionenstrahls. Vor den Kollimationsblenden befand sich jeweils noch eine Vorblende von 1 mm Durchmesser. An den Blenden sowie an den Vorblenden konnte mit Hilfe eines digitalen Elektrometers¹ der Ionenstrom an jeder der Blenden gemessen werden. Dabei war durch die Vorblenden eine Justage des Ionenstrahls überhaupt erst möglich. Die Justageprozedur bestand dann darin, unter Variation der Spannungen an den Ablenkplatten und Linsen zunächst an der ersten Blende den Ionenstrom zu maximieren. Ist das erreicht, kann man davon ausgehen, einen meßbaren Strom an der nächsten Blende vorzufinden. Im weiteren wird mit der jeweils nächsten Blende so verfahren wie mit der ersten Blende. Im letzten Schritt dient ein durch eine Vakuumdurchführung beweglicher Faradaybecher zur Justage auf den maximalen Strom. Dieser

¹Keithley, Modell 617

befand sich am Ende des Flugrohrs vor den Multikanalplatten. Er bestand aus einem Hinter- und einem Vorderteil, das ein 1 mm großes Loch besaß.

Um die Blenden so zu positionieren, daß der Molekülstrahl in die Mitte des MCP-Detektors zeigt, wurde ein Helium-Neon-Laserstrahl verwendet. Dieser wurde zunächst ohne Vorhandensein der Blenden durch die gesamte Apparatur in das Loch des Vorderteils des beweglichen Faradaybechers 2 (siehe Abb. 4.3) eingekoppelt. Die Stellung des Faradaybechers wurde dabei so gewählt, daß dieser sich auf der Höhe der Mitte des MCP-Detektors befand. Die beiden Kollimationsblenden konnten in beiden Richtungen senkrecht zum Molekülstrahl mit einer Verstellschraube bewegt werden. Die Blenden wurden dann solange verschoben, bis das Maximum an Transmission des Helium-Neon-Laserstrahles erreicht wurde. Eine großflächige Photodiode diente dabei der Messung der Intensität des transmittierten Lichtes. Die Anwendung eines Lock-in-Verstärkers in Verbindung mit einem Lichtzerhacker für den Helium-Neon-Laserstrahl erwies sich dabei als vorteilhaft.

Die Überlappung zwischen Laserfokus und Molekülstrahl in Laserstrahlrichtung konnte unter Beobachtung des Luftdurchbruches erreicht werden. Um dabei den Fehler durch Selbstfokussierung in Luft abschätzen zu können, wurde der Luftdurchbruch bei Variation der Intensität beobachtet. Sie erfolgte durch eine Anordnung bestehend aus einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und einem Glan-Polarisator. In den beiden anderen Richtungen erwies es sich als notwendig, eine Einstellmöglichkeit einzurichten, die auch ohne Belüften der Vakuumkammern funktionsfähig war, damit z.B. eine geringfügige Nachjustage des Lasersystems möglich war. Eine Blende mit 50 μm Durchmesser konnte schräg zu Molekül- und Laserstrahl, etwa auf deren Winkelhalbierenden, mit einer Vakuumdurchführung in den Molekülstrahl hinein bewegt werden. Der mit der $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und dem Glan-Polarisator abgeschwächte Laserstrahl wurde dann senkrecht dazu mit dem Fokussierspiegel durch die Blende hindurchjustiert. Als Stellgröße diente dabei die wiederum mit einer großflächigen Photodiode gemessene Intensität, die durch einen Boxcar-Integrator ausgewertet wurde. Kontrolle der Justage wurde durch Durchfahren der Blende und gleichzeitige Beobachtung des transmittierten Ionenstromes und der transmittierten Lichtintensität erzielt. Beide Kurven sollten ihren Schwerpunkt bei derselben Stellung der Blende haben. Es konnte so die Einstellung der Überlappung des Laserfokus mit dem Molekülstrahl mit etwa 2 μm Genauigkeit erreicht werden.

Etwa 10 cm nach der Durchquerung des Wechselwirkungsortes mit dem Laser befand sich ein Ablenkplattenpaar, mit dem durch Anlegen einer Spannung von 1 kV undissoziierte Moleküle in einen Faradaybecher gelenkt wurden. Die neutralen Photofragmente flogen dabei ungehindert auf den MCP-Schirm. Außerdem wird verhindert, daß der MCP-Detektor durch den Ionenstrahl zerstört wird. Der Strom am Faradaybecher konnte während der Messung mit dem Elektrometer aufgenommen werden. Die gemessenen Stromwerte wurden über den GPIB-Bus des Elektrometers auf einen Meßrechner übertragen. Der dadurch ermittelte Stromdurchschnitt während einer Messung wurde zur Normierung der Meßergebnisse herangezogen (siehe 5.3).

4.3 Detektion der Photodissoziationsfragmente

Geometrie der Projektion der Fragmente

Die Aussagen der Theorie der lichtinduzierten Potentiale sollen in dieser Arbeit anhand der Energie- und Winkelverteilung der Photofragmente überprüft werden. Die Verteilung der Photofragmente im mit den Molekülen mitbewegten Koordinatensystem ist symmetrisch um die Achse der Laserpolarisation. Deshalb enthält die Projektion der Photofragmente auf den zweidimensionalen Schirm die gesamte Information über die dreidimensionale Fragmentverteilung. Die in [Wun95] beschriebene Methode zur Rückgewinnung der dreidimensionalen Verteilung der Photofragmente liefert jedoch keine zur Interpretation der Meßdaten nützlichen Koordinaten. An dieser Stelle soll ein anderes Verfahren vorgeschlagen werden, was unmittelbar den Photofragmentimpulsbetrag und die dazu zugehörige Winkelverteilung wiedergibt. Dazu sollen einige Ausführungen zur Geometrie der Projektion der Photofragmente folgen. Dabei wird zunächst von einer punktförmigen Wechselwirkungszone zwischen Molekül- und Laserstrahl ausgegangen. Die folgenden Erläuterungen beziehen sich auf das sich mit der Molekülstrahlgeschwindigkeit mitbewegende Inertialsystem. Die Photofragmente zu einer bestimmten Energie befinden sich in diesem Inertialsystem auf einer Kugelschale. Der Radius R dieser Kugelschale wächst während der Flugzeit nach der Dissoziation bis zum Erreichen der Detektionsebene linear an. Diese Kugelschale wird auf den Schirm projiziert. Der Flugzeitunterschied zum Detektor von Fragmenten an der Kugelvorderseite und der Kugelhinterseite in Flugrichtung kann vernachlässigt werden. Der maximale erreichte Kugelradius von 15 mm, der im Rahmen dieser Arbeit erreicht wurde, ist klein gegen die Flugstrecke von 800 mm.

Wären die Fragmente über den gesamten Raumwinkelbereich gleich verteilt, dann ergäbe dies ein Projektionsbild gemäß Abb. 4.2b. Da jedoch die Kopplung des Lichtfeldes mit dem Molekül proportional zum \cos^2 des Winkels der internuklearen Achse zur Laserpolarisation ist, ist die Verteilung der Fragmente auf der Kugelschale nicht sphärisch symmetrisch sondern nur zylindersymmetrisch um die Achse parallel zur Laserpolarisationsrichtung durch den Schwerpunkt der Verteilung. Auf einem Kreis auf der Kugeloberfläche zu einem bestimmten festen Winkel ist also die Wahrscheinlichkeit, Fragmente anzutreffen, konstant. Die Funktion der Anzahl der Fragmente zu einem bestimmten Winkel zur Laserpolarisation ist die Winkelverteilung der Fragmente zur betrachteten Fragmentenergie. Im Fall der zur Kopplung linearen Dissoziationswahrscheinlichkeit ergibt sich eine \cos^2 -Verteilung. Die sich ergebende Kugelschale ist perspektivisch in Abb. 4.2c dargestellt. Aus ihr ergibt sich ein Projektionsbild wie in Abb. 4.2d.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf eine monoenergetische Projektionsverteilung. Bei verschiedenen Energien befinden sich die Fragmente auf konzentrisch angeordneten Kugelschalen, deren Radien jeweils proportional zum Impulsbetrag also proportional zur Quadratwurzel der Fragmentenergie ist. Das sich ergebende Projektionsbild ist die Summe der Projektionsbilder zu verschiedenen einzelnen Fragmentenergien.

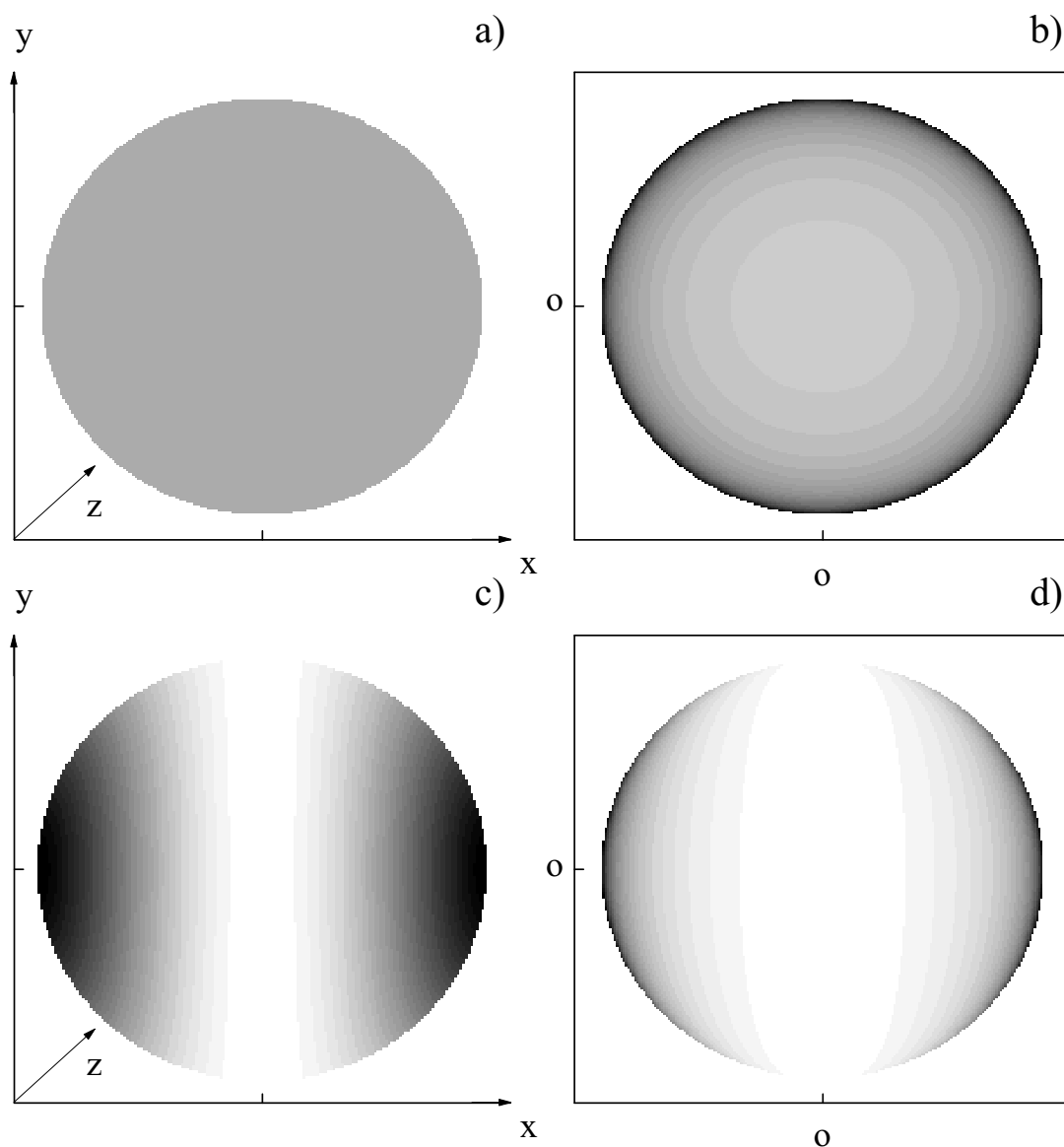


Abbildung 4.2: Illustration zur Geometrie der Projektion der Photofragmente einer mononergetischen Fragmentverteilung a) Perspektive einer Kugelschale b) Projektion einer Kugelschale auf eine Fläche c) Perspektive (Zentralprojektion) einer Kugelschale, auf der die Fragmente \cos^2 -verteilt sind d) Projektion einer mononergetischen \cos^2 -Verteilung

Zur Rückgewinnung der dreidimensionalen Impulsverteilung der Photofragmente wird das Projektionsbild „geschält“. Zunächst wird die Symmetrie des Projektionsbildes genutzt, um dessen Mittelpunkt zu bestimmen. „Abtasten“ des Maximalradius als Funktion des Winkels des Projektionsbildes einer monoenergetischen Fragmentverteilung ergibt die zu dieser Fragmentenergie gehörende Winkelverteilung (siehe Abb. 4.2.d).

In einem Projektionsbild zu verschiedenen Energien geht man nun vom äußersten Radius aus, in dem noch Fragmente vorgefunden werden. Durch Abtasten der Fragmentverteilung entlang dieses Radius erhält man die ihm zugehörige Winkelverteilung. Diese ist die tatsächliche Winkelverteilung der Fragmente zu diesem Radius (Impuls), da dieser Radius per Definition nicht durch Fragmente niedrigerer Energie erreicht werden kann. Aus der so erhaltenen Winkelverteilung und ihrer Amplitude kann aufgrund der Zylindersymmetrie der Verteilung die Projektion der Fragmente gleichen Impulsbetrages auf der gesamten Fläche des Projektionsbildes, also bei kleineren Radien im Projektionsbild, berechnet werden. Diese wird vom gemessenen Projektionsbild subtrahiert. Der maximale Radius der damit erhaltenen Verteilung ist jetzt um eine Einheit (z.B. Pixel) kleiner geworden. Es kann jetzt mit ihm analog verfahren werden, wie es schon für den äußersten Radius beschrieben wurde.

Detektionssystem

Das zweidimensionale Detektionssystem besteht aus zwei hintereinander gesetzten ² Multikanalplatten ³ (MCP engl. Multichannel Plate) und einem Phosphorschirm. Dieses befand sich in einem Abstand von 80 cm in Molekülstrahlrichtung von der Wechselwirkungswirkungszone mit dem Laser.

Die schnellen Fragmente lösen an der Oberfläche der Multikanalplatten Elektronen heraus, die dann anschließend vervielfältigt werden. Die Porengröße der Multikanalplatten betrug 10 μm . Die vervielfältigten Elektronen werden durch Fluoreszenz auf dem Phosphorschirm nachgewiesen. Die zur Detektion der Fragmente zur Verfügung stehende kreisrunde Fläche hatte einen Durchmesser von 40 mm. Das Fluoreszenzlicht wird durch ein Objektiv auf einen auf -8°C Peltier-gekühlten CCD-Chip abgebildet. Der CCD-Chip hatte 384×286 Pixel mit je einer Größe von 23 μm . Die Linsenkopplung hat gegenüber der vorher in [Wun95] verwendeten Faserkopplung den Vorteil, daß der Abbildungsmaßstab auf die CCD-Kamera durch den Einsatz eines Objektivs mit einer anderen Brennweite veränderbar ist. Es wurden Objektive mit 17 mm und 35 mm Brennweite benutzt. Der Maßstab konnte durch Abbildung eines Testmusters bestimmt werden. Die durch ein Pixel repräsentierte Länge auf dem Phosphorschirm betrug 107 μm bzw. 65 μm . Ein weiterer Vorteil der Linsenkopplung besteht darin, daß das Ersetzen der einem Verschleiß unterliegenden Multikanalplatten mit geringem Aufwand möglich ist. Das Multikanalplattensystem hat i.a. keine einwandfrei homogene Signalverstärkung. Daher mußte das System kalibriert werden. Zu diesem Zweck wurde eine

²Chevron-Anordnung

³Fa. Galileo

Vakuumkammer angefertigt, die mit einem Fenster versehen wurde, so daß die Detektionsseite der MCP mit UV-Licht beleuchtet werden konnte. Eine UV-Quecksilberlampe wurde verwendet, um die MCP gleichmäßig zu beleuchten und damit gleichmäßig anregen zu können. Dies wurde in einem Abstand von ca. 80 cm von den MCP entfernt aufgestellt, wodurch eine homogene Beleuchtung der MCP durch die UV-Lampe erzielt werden konnte. Das Bild auf dem Phosphorschirm wurde wie bei der Detektion der Photofragmente von einer CCD-Kamera aufgenommen. Das normierte Bild konnte so zur Kalibrierung der gemessenen Bilder benutzt werden. Es wurden mehrere Bilder aufgenommen, wobei die Quecksilberlampe jeweils leicht gedreht wurde. Durch Vergleich der Bilder konnte die Genauigkeit des Kalibrationsverfahrens bestimmt werden. Die Inhomogenität der Nachweisempfindlichkeit nach der Kalibrierung lag demnach noch etwa bei 5 %.

Im Durchschnitt wurden z.B. bei den Experimenten mit fs-Pulsen drei Fragmente pro Puls nur nachgewiesen. Vom Ionenstrahl mitgerissene Restgasteilchen verursachten ein Hintergrundsignal, das im Gegensatz zu dem Signal erzeugter Photofragmente durch einen kurzen Lichtpuls stets anlag. Zur Unterdrückung dieses Hintergrundes wurde die Versorgungsspannung der Multikanalplatten von $-1,4$ kV nur innerhalb eines Zeitfensters eingeschaltet. Das Zeitfenster wurde 120 ns lang um die Ankunftszeit der Fragmente auf den Multikanalplatten geöffnet. Ein Pulsverzögerungsgenerator setzte dieses Zeitfenster. Ein Reflex des Laserpulses löste in einer schnellen Photodiode einen Spannungsimpuls aus, der zum Triggern des Pulsgenerators verwendet wurde. Die CCD-Kamera addiert analog die auf dem Phosphorschirm erscheinenden Bilder von mehreren Laserpulsen. Im Falle der Messungen mit fs-Pulsen wurden so jeweils die Bilder der Fragmentprojektion von 2500 Laserpulsen aufgenommen. Das so erhaltene Bild wurde digitalisiert und durch einen Rechner aufgenommen. Der Rechner addiert dann wiederum mehrere digitalisierte Bilder. Die in 5.3 vorgestellten Bilder sind in den meisten Fällen die Summe von 1800, digitalisierten Bildern also von $4,5 \times 10^6$ Laserpulsen.

Das zeitliche Verschieben dieses Zeitfensters um z.B. $2 \mu\text{s}$ liefert ein Bild ohne Photodissoziationsfragmente, also ein Bild nur mit dem Hintergrund. Auf diese Weise wurde nach jeweils drei digitalisierten Bildern mit Photodissoziationsfragmenten ein digitalisiertes Bild nur vom Hintergrund aufgenommen, um diesen subtrahieren zu können.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse

5.1 Bestimmung der Zustandsbesetzung im H_2^+

Für die Interpretation eines Photodissoziationsexperimentes von H_2^+ in starken Feldern ist die genaue Kenntnis der Population der quantenmechanischen Zustände des H_2^+ essentiell.

Dabei soll die Besetzung der Schwingungs- und Rotationszustände des elektronischen Grundzustandes $1s\sigma_g$ zunächst behandelt werden.

Zur Untersuchung der Population der Schwingungs- und Rotationszustände bietet sich ein Photodissoziationsexperiment bei niedrigen Intensitäten an, bei denen nichtlineare, also hier erst nachzuweisende Effekte (z.B. LIP-Effekte oder gar Mehrphotoneneffekte) mit Sicherheit auszuschließen sind. Dann ist die relative Dissoziationsrate D proportional zur Intensität:

$$D = I \frac{\lambda}{2\pi\hbar c} \sigma(E_{\text{Photon}}, v, J) \quad (5.1)$$

wobei I die Intensität und λ die Wellenlänge des Lichts sind. v ist die Vibrationsquantenzahl und J die Rotationsquantenzahl des Moleküls. σ steht für den Wirkungsquerschnitt für die Photodissoziation. Gelingt es, Photofragmente von verschiedenen Vibrationszuständen zu unterscheiden, so kann anhand deren relativer Häufigkeit die Populationsverteilung bestimmt werden. Dazu müssen die Wirkungsquerschnitte $\sigma(E_{\text{Photon}}, v, J)$ ermittelt werden, worauf in diesem Abschnitt eingegangen wird.

Die in Abschnitt 4.3 beschriebene Projektion der Photofragmente auf einen Multikanalplattendetektor läßt die Bestimmung der Impulsverteilung der Photofragmente nach der im selben Abschnitt beschriebenen Methode zu. Aus dieser kann unmittelbar auf die Energieverteilung der Fragmente geschlossen werden. Im vorliegenden Fall war die Auflösung des Detektionssystems hinreichend gut, um Fragmente aus verschiedenen Vibrationsniveaus aufgrund ihrer unterschiedlichen Fragmentenergie unterscheiden zu können.

Die Dissoziationsenergie wird unter Vernachlässigung der geringen Masse des Elektrons auf beide Fragmente gleichmäßig verteilt. Sie ergibt sich wegen der Energieerhaltung aus der Differenz der Photonenenergie des eingestrahnten Lichts und der Bindungsenergie des jeweiligen rovibronischen Niveaus:

$$E_{Diss} = h \frac{c}{\lambda} - E_{Bind}(v, J). \quad (5.2)$$

Die Bindungsenergie des H_2^+ kann für alle v bei $J = 0$ der Referenz [Coh60] entnommen werden. Die anderen Bindungsenergien für $J \neq 0$ wurden durch numerische Eigenwertsuche bestimmt. Die numerische Integration der radialen Schrödingergleichung wurde dabei mit dem Numerov-Verfahren [Koo90] zum Lösen von Differentialgleichungen 2. Ordnung vorgenommen. Die dafür notwendigen Potentialkurven $V(r)$ des H_2^+ wurden [Sha71] entnommen. Bei Besetzung höherer Rotationsniveaus sind die Potentialkurven gegeben durch

$$V(r) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2mr^2}, \quad (5.3)$$

wobei r der internukleare Abstand und m die reduzierte Masse ist.

Dabei erhält man natürlich auch die radialen Eigenfunktionen, die man zur Berechnung der Wirkungsquerschnitte nach [Dun68] benötigt.

Außerdem ist es erforderlich, auch die radiale Wellenfunktionen $\chi_{k,J}(r)$ des jeweils um die Photonenenergie des eingestrahnten Lichtes höherliegenden Kontinuumszustand im antibindenden Potential des $2p\sigma_u$ -Zustandes zu berechnen. Diese ist so zu normieren, daß sie für $r \rightarrow \infty$ gegen

$$\sin(kr - \frac{1}{2}J\pi + \delta_K). \quad (5.4)$$

konvergiert. Dabei ist

$$k = \frac{\sqrt{2mE_{Diss}}}{\hbar}. \quad (5.5)$$

Normiert man noch die radialen Eigenfunktionen $\chi_{v,J}(r)$, so daß

$$\int_0^\infty (\chi_{v,J}(r))^2 dr = 1, \quad (5.6)$$

so erhält man für den Wirkungsquerschnitt [Dun68] für ein H_2^+ -Molekül, das parallel zur Laserpolarisation ausgerichtet ist,

$$\sigma(E_{Photon}, v, J)[cm^2] = 2,1 \times 10^{-17} \frac{E_{Photon}[eV]}{\sqrt{E_{Bind}[eV]}} \left| \int_0^\infty \chi_{v,J}(r) \chi_{k,J}(r) \mu(r) dr \right|^2 \quad (5.7)$$

$\mu(r)$ ist dabei das Übergangsdipolmoment.

Bei der Auswahl einer Lichtquelle für ein Photodissoziationsexperiment zur Bestimmung der Populationsverteilung ist es von Vorteil, wenn die dabei das Molekül treffende Fluenz so niedrig ist, daß selbst bei dem rovibronischen Niveau mit dem höchsten Wirkungsquerschnitt für die Photodissoziation bei der entsprechenden Wellenlänge Sättigungserscheinungen vernachlässigbar sind. Dann ergibt sich die relative Besetzung eines rovibronischen Zustands einfach aus dem Quotienten der Häufigkeit der aus ihm stammenden Fragmente und dem Wirkungsquerschnitt.

Bei höherer Fluenz müßte zur Abschätzung der Sättigung das Intensitätsprofil im Wechselwirkungsbereich der Moleküle mit dem Licht bestimmt werden, was eine Quelle zusätzlicher Ungenauigkeiten wäre. Außerdem erhält man ohne Sättigung eine \cos^2 -Verteilung der Fragmente. Bei der Auswertung des Projektionsbildes der Photofragmente auf dem Detektionsschirm ist damit eine Beschränkung auf einen Schnitt entlang einer Geraden parallel zur Laserpolarisation möglich.

Auf der Suche nach einer entsprechenden Lichtquelle wurde zunächst ein Laser mit kontinuierlicher Emission in Erwägung gezogen. Bei der Verwendung eines Titan:Saphir-Lasers für diesen Zweck war jedoch die Anzahl detektierter Photofragmente zu klein im Vergleich zum Hintergrund (siehe Abschnitt 4.3).

Mit dem Pumplaser des Nachverstärkers wurde schließlich eine Lichtquelle gefunden, die den gewünschten Anforderungen gerecht wurde.

Dies soll nachfolgend gezeigt werden. Insbesondere soll der Fehler, der durch Vernachlässigung von Sättigungseffekten entsteht, nach oben abgeschätzt werden.

Der Laserstrahl mit annähernd radialem rechteckigen Strahlprofil wurde durch ein Teleskop auf 1 mm verkleinert. Der Laser wurde mit einer Durchschnittsleistung von 7 W betrieben, was bei den 350 ns langen Pulsen und einer Wiederholrate von 1 kHz einer Spitzenintensität von $I_{max} = 2,5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ entspricht. Beim Durchflug der mit 11,1 kV beschleunigten, also $v_{Mol} = 1,03 \times 10^6 \text{ m/s}$ schnellen Moleküle durch den 1 mm breiten Laserstrahl ist die Wechselwirkungszeit etwa 1 ns. Die Moleküle erfahren damit maximal eine Fluenz von $7,5 \text{ mJ/cm}^2$. Bei der verwendeten Laserwellenlänge von 527 nm findet man für $v = 7$ und $J = 5$ den größten Wirkungsquerschnitt ($\sigma = 3,8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$). Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit der Dissoziation eines Moleküls setzt man an:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -N \times D(I(t)) \quad (5.8)$$

N ist die Anzahl nichtdissoziierter Moleküle, D die Dissoziationsrate nach Gleichung 5.1. Daraus ergibt sich unmittelbar für die Wahrscheinlichkeit, daß das Molekül dissoziiert:

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{\lambda}{2\pi\hbar c} \sigma(\lambda, v, J) F\right) \quad (5.9)$$

wobei

$$F = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) dt \quad (5.10)$$

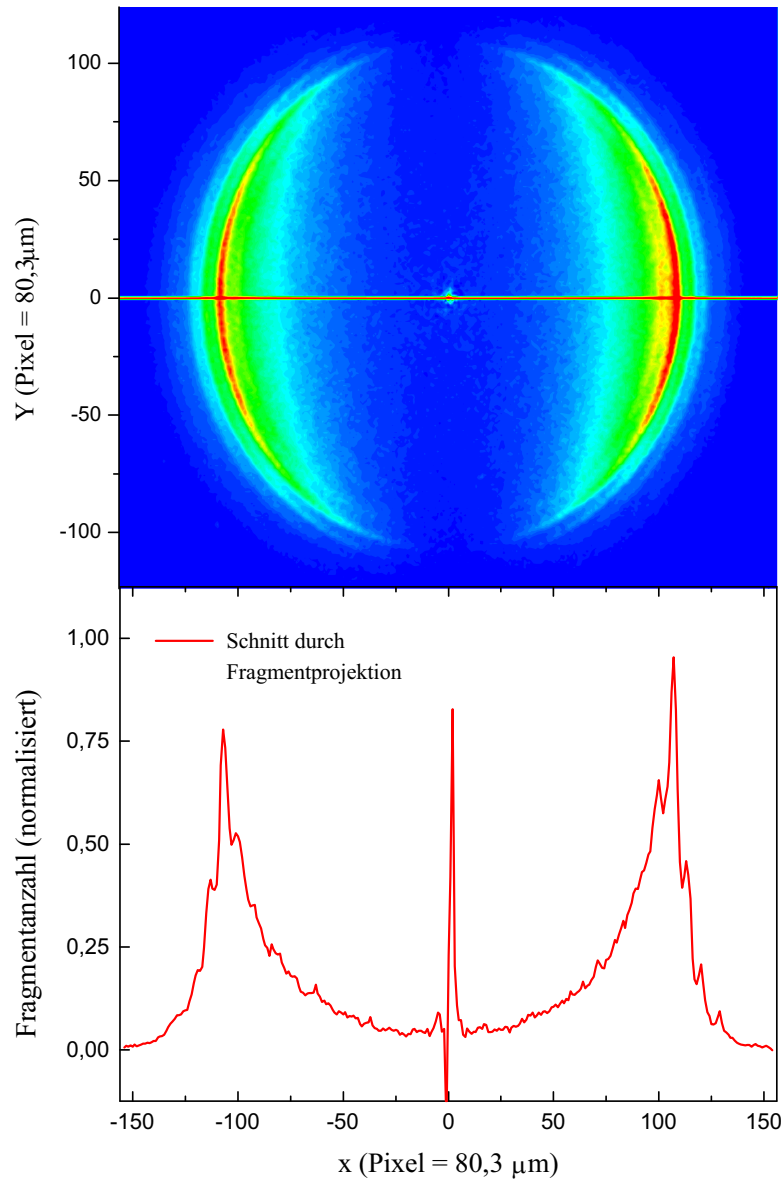


Abbildung 5.1: Projektion der Photofragmente auf das Multikanalplattensystem bei niedriger Spitzenintensität ($I_{max} = 2,5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$). Das dargestellte Bild entstand durch Summation von Projektionsbildern von einer Million Laserpulsen. Außerdem wird die Vorgehensweise bei der Extraktion des Schnittes entlang einer Geraden bei $y = 0$ durch die Fragmentprojektion verdeutlicht.

die Fluenz ist. Vernachlässigt man die Sättigung, dann ist P:

$$P = \frac{\lambda}{2\pi\hbar c} \sigma(\lambda, v, J) F. \quad (5.11)$$

Dies ist eine gute Näherung für kleine Argumente des Exponenten. Der Fehler liegt bei $v = 7$, $J = 5$ bei etwa 11 % an der Intensitätsspitze des Pulses. Bei allen anderen Zuständen und außerhalb der Spitzenintensität ist der Fehler deutlich kleiner.

Nun soll dargestellt werden, wie ein Schnitt durch die Projektion der Photofragmentverteilung unter Annahme einer Population der rovibronischen Zustände berechnet werden kann. Vergleich mit einem Schnitt durch eine gemessene Photofragmentverteilung und Korrektur der zunächst angenommen Verteilung führt schließlich zur Bestimmung der tatsächlichen Population der rovibronischen Zustände.

Zunächst soll bestimmt werden, welchen funktionalen Verlauf eine Schnittgerade durch eine monoenergetische \cos^2 -Verteilung hat. Die Projektion eines Ringimpulses vom Radius R auf eine Gerade führt zu einer Verteilung (siehe Abb. 5.2a):

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} (\sqrt{R^2 - x^2} - \sqrt{(R - \epsilon)^2 - x^2}) = \frac{R}{\sqrt{R^2 - x^2}} \quad (5.12)$$

Wichtung des Winkels mit $\cos^2(\theta)$ und Normalisierung führt schließlich zur Verteilung der Fragmente $\Delta(R, x)$ auf der Schnittgeraden zu einer Fragmentenergie (siehe Abb. 5.2b).

$$\Delta(R, x) = \frac{x^2}{R\sqrt{R^2 - x^2}} \quad (5.13)$$

Der Radius R ist auch die maximale Auslenkung auf dem Schirm und ist gegeben durch

$$^1R = d_{Laser-MCP} \sqrt{\frac{E_{Diss}}{eU_{Beschl}}} \quad (5.14)$$

$d_{Laser-MCP}$ stellt den Abstand zwischen der Laserwechselwirkungszone und den Multikanalplatten dar.

Um nun die Schnittfunktion für alle auftretenden Fragmentenergien zu simulieren (Abb. 5.3) wurden die Verteilungen $\Delta(R, x)$, gewichtet mit dem Produkt aus der Dissoziationswahrscheinlichkeit und der zunächst angenommenen Besetzungswahrscheinlichkeit, aufsummiert:

$$f_{Simu}(x) = \sum_{v=0}^{16} \left(\sum_{J=0}^{15} p(v, J) P(v, J) \frac{x^2}{R(v, J)\sqrt{R(v, J)^2 - x^2}} \right). \quad (5.15)$$

¹Sowohl die Translationsenergie des beschleunigten Moleküls eU_{Beschl} wie auch die Dissoziationsenergie E_{Diss} werden bei der Dissoziation auf beide Fragmente zu gleichen Teilen übertragen. Die Fragmente erhalten daher jeweils die halbe Beschleunigungsenergie und auch die halbe Dissoziationsenergie. Der Faktor 1/2 kürzt sich daher heraus.

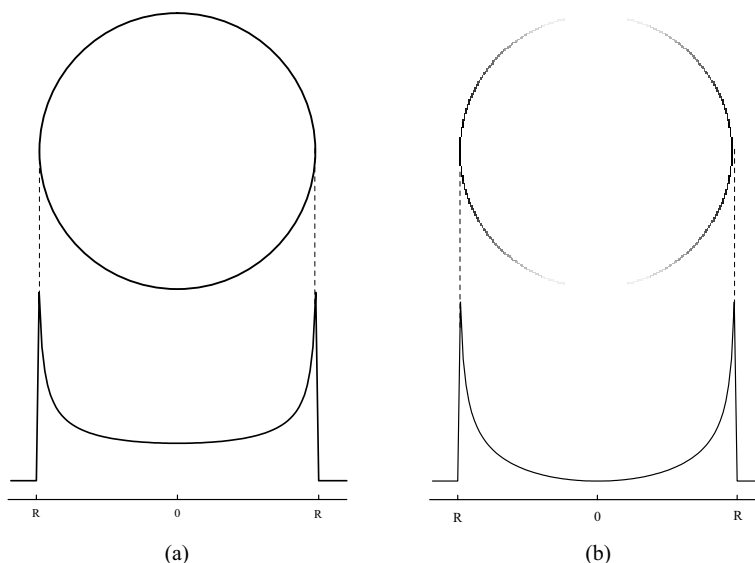


Abbildung 5.2: Illustration zur Entstehung des funktionellen Verlaufes der Projektion eines a) Ringimpulses und b) eines mit dem \cos^2 gewichteten Ringimpulses auf eine Gerade. Der Schnitt durch die Fragmentprojektion 5.1 kann als eine Superposition der mit dem \cos^2 gewichteten Ringfunktionen aufgefaßt werden.

$P(v, J)$ ist die Dissoziationswahrscheinlichkeit der entsprechenden rovibronischen Niveaus gemäß Gleichung 5.11. $R(v, J)$ bezeichnet den erreichbaren Maximalradius, den die Fragmente aus dem jeweiligen rovibronischen Niveau mit ihrer Fragmentenergie (Gleichung 5.14) bei der Projektion auf den Detektor erreichen können.

Um der endlichen Auflösung Rechnung zu tragen, die insbesondere von der endlichen Strahlweite und der Strahldivergenz herrührt, wurde die Funktion 5.15 noch mit einer Gaußfunktion gefaltet, deren Breite der des Molekülstrahls entspricht. Für die Besetzungsverteilung der rovibronischen Niveaus $p(v, J)$ wurden zunächst theoretische Werte angenommen, wie sie bei der Bildung von H_2^+ durch Elektronen-Stoßionisation des H_2 entstehen. Aus den Referenzen [Dun65] und aus [Car89] wurden die relative Besetzung der Vibrationszustände $p_v(v)$ bzw. die Besetzungstemperaturen $T(v)$ der Rotationszustände für die jeweiligen Vibrationszustände entnommen. Daraus kann die Besetzungsverteilung der rovibronischen Zustände gemäß

$$p(v, J) = p_v(v)(2J + 1) \times \exp\left(\frac{E(v, 0) - E(v, J)}{k_B T(v)}\right) \quad (5.16)$$

berechnet werden, wobei die $E(v, J)$ die Eigenenergien der entsprechenden rovibronischen Niveaus sind. Die Besetzung der Vibrationszustände und die Besetzungstemperaturen der Rotationszustände sind als Funktionen der Vibrationsquantenzahl in Abb. 5.5 graphisch dargestellt.

Zur Bestimmung der tatsächlichen Besetzungsverteilung $p_v(v)$ der Vibrationsniveaus wurde die Funktion unter Variation der $p_v(v)$ an die gemessene Schnittkurve angepaßt. Schnittkurven, die unter der Annahme einer thermischen Verteilung der Rotationsniveaus mit einer der Besetzung der Vibrationsniveaus entsprechenden Temperatur berechnet wurden, konnten nicht mit der gemessenen Schnittfunktion in Übereinstimmung gebracht werden. Dies bestätigt die Annahme niedriger Besetzungstemperaturen der Rotationsniveaus im Molekülstrahl.

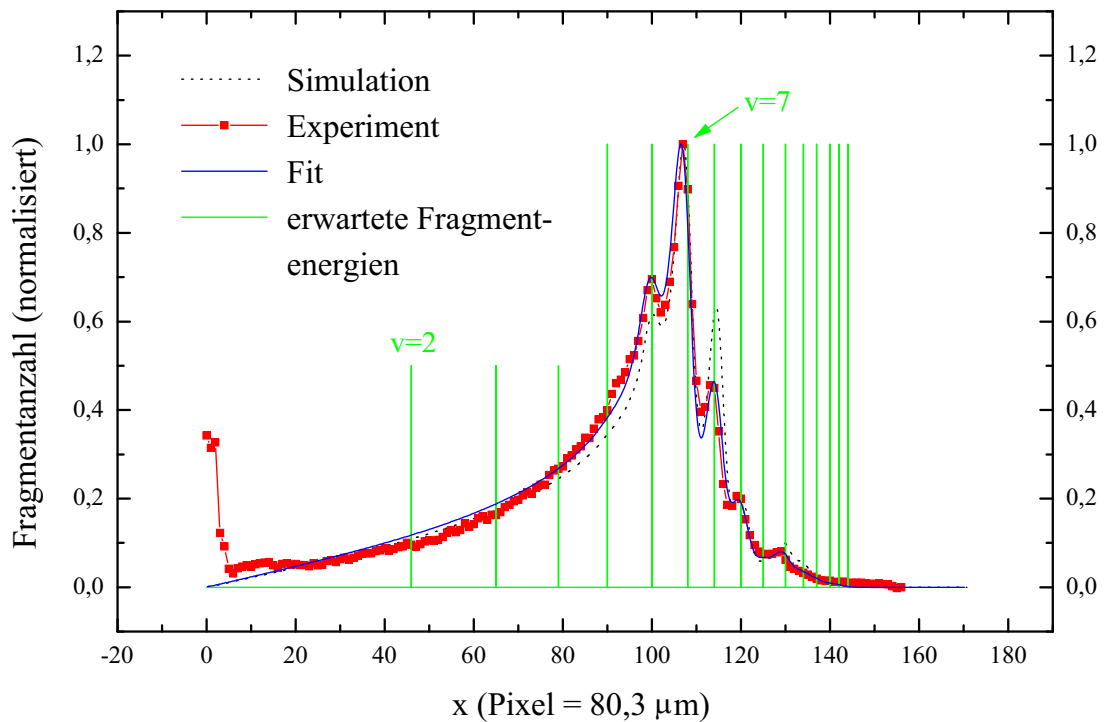


Abbildung 5.3: Halbschnitt durch die Photofragmentverteilung in Abb. 5.1 im Vergleich mit einer Simulation des Halbschnitts. Dabei wurde die Population der rovibronischen Niveaus des H_2^+ angenommen, die durch Elektronenstoß am neutralen H_2 -Molekül entsteht. Die Lage der Kammspitzen auf der x-Achse kennzeichnet die maximale Ablenkung auf dem Schirm, die die Photofragmente aus den verschiedenen Vibrationsniveaus aufgrund ihrer Fragmentenergie erreichen können. Die Höhe des Kammes hat hier und im folgenden keine physikalische Aussage.

Es sollen nun zum physikalischen Verständnis der Besetzungsverteilungen noch einige Ausführungen folgen. Wie schon erwähnt, entspricht die Population im wesentlichen der, die man durch Elektronen-Stoßionisation des H_2 erhält. In der Ionenquelle herrschten Tem-

peraturen von etwa 400 °C. Bei diesen Temperaturen ist im wesentlichen nur der unterste Vibrationszustand des H_2 besetzt. Die Elektronen-Stoßionisation ist ein Prozeß, der ohne wesentlichen Impulsübertrag auf die Molekülkerne erfolgt. Im Potentialkurvenbild vollzieht sich der Übergang damit „vertikal“, so daß das Franck-Condon-Prinzip angewendet werden kann. Aufgrund der Anharmonizität und der relativen Verschiebung der Potentialkurven des H_2^+ -Grundzustandes zu größeren internuklearen Abständen können daher alle Schwingungszustände des H_2^+ erreicht werden (siehe Abb. 5.4).

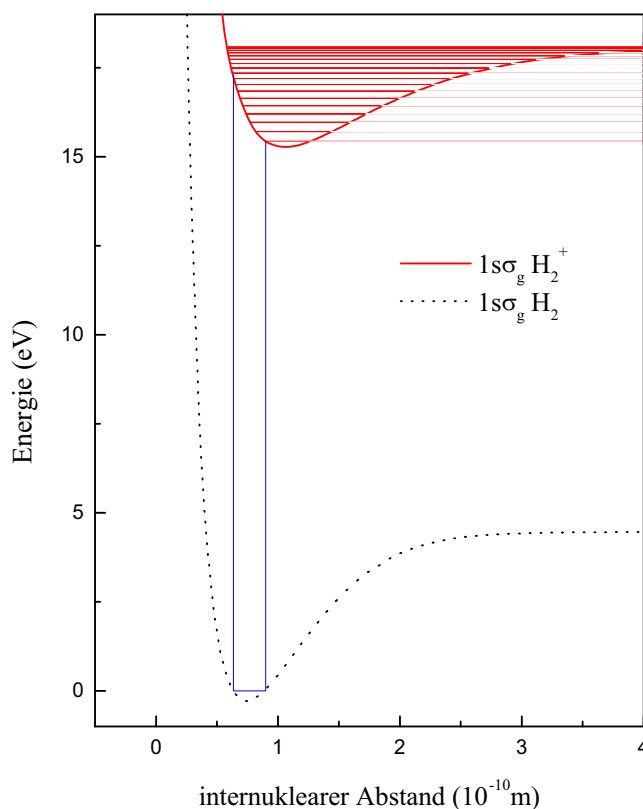


Abbildung 5.4: Potentialkurven der elektronischen Grundzustände von H_2 und H_2^+ . Beim Elektronenstoß mit hohen kinetischen Elektronenenergien vollziehen sich die Übergänge näherungsweise „senkrecht“. Die Graphik verdeutlicht, daß alle Vibrationszustände des H_2^+ erreicht werden können.

Die Annahme einer thermischen Besetzung der Rotationsniveaus, deren Temperatur für die verschiedenen Vibrationszustände unterschiedlich ist, kann wie folgt verstanden werden. Die durch Elektronenstoß hervorgerufenen Übergänge führen nicht zur Rotationsanregung der Moleküle [Car89]. Daraus folgt, daß der Drehimpuls bei der Ionisation erhalten bleibt. Da sich der mittlere internukleare Abstand bei der Ionisation vergrößert, nimmt die Tempera-

tur der Besetzung der Rotationszustände im Vergleich zu der des neutralen H_2 -Moleküls ab. Mit zunehmender Vibrationsquantenzahl steigt der mittlere internukleare Abstand. Deshalb sinkt die jeweilige Temperatur der Rotationszustandsbesetzung mit steigender Vibrationsquantenzahl. Aufgrund der niedrigen Drücke, mit denen die Ionenquelle betrieben wurde, ist auch keine Thermalisierung der Besetzung der Rotationszustände zu erwarten [Koo87]. Die berechneten Rotationstemperaturen wurden für verschiedene Vibrationsniveaus in [Koo87] experimentell bestätigt. Die theoretischen Werte wurden im Rahmen dieser Arbeit für die in [Koo87] fehlenden Vibrationsniveaus, wie folgt, berechnet.

Der Erwartungswert des reziproken quadratischen internuklearen Abstandes $\langle 1/r^2 \rangle(v)$ ist proportional zur Besetzungstemperatur der Rotationsniveaus für das entsprechende Vibrationsniveau v . Diese Erwartungswerte wurden unter Benutzung der schon bestimmten radialen Eigenfunktionen des H_2^+ für alle v bestimmt und wurden mit den in [Koo87] angegebenen Temperaturen ins Verhältnis gesetzt.

Höhere Elektronenenergien in der Quelle, zwischenzeitliche Bildung von H_3^+ sowie Besetzung höherer Zustände des H_2 sind mögliche Ursachen für die Abweichungen der gemessenen von der theoretischen Populationsverteilung [Ass74].

Der nächst höhere elektronische Zustand $2p\sigma_u$ ist antibindend. Moleküle, in denen dieser Zustand besetzt ist, dissoziieren auf dem Weg von der Ionenquelle zum Wechselwirkungsort, auf dem sie sich etwa $2 \mu s$ befinden. Noch höhere elektronische Zustände liegen 11 eV über dem $2p\sigma_u$ -Zustand ($3d\sigma_g$) und haben ihr Potentialminimum bei größeren internuklearen Abständen ($4,8 \times 10^{-10}$ m). Zum Vergleich sei hier erwähnt, daß das Minimum des H_2^+ -Grundzustandes bei ($1,06 \times 10^{-10}$ m) liegt. Daher sind die Franck-Condon-Faktoren zum Übergang in diese elektronischen Zustände etwa durch Elektronenstoß sehr klein. Ihre Besetzung wird also vernachlässigbar sein.

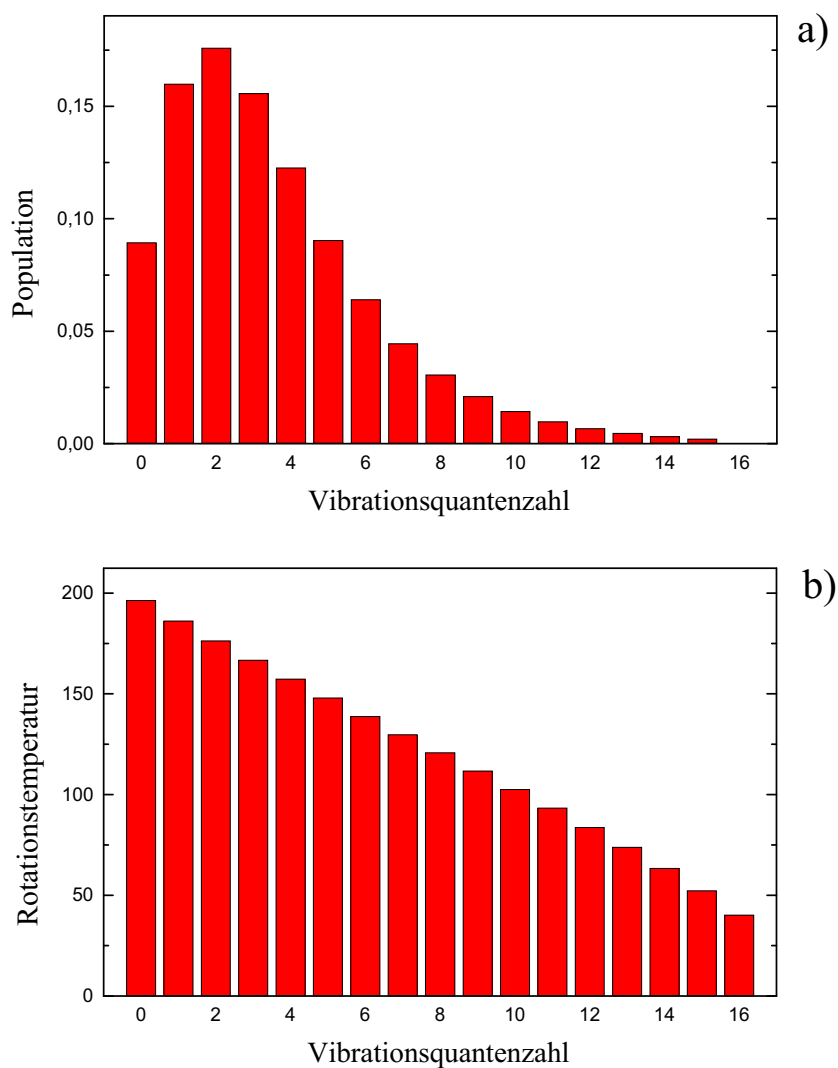


Abbildung 5.5: a) Population der Vibrationszustände des H_2^+ durch Elektronenstoß von H_2 nach [Dun65]. b) Unter der Annahme einer Ionenquellentemperatur von 400 °C berechnete Temperatur der Verteilung der Rotationszustände für die verschiedenen Vibrationszustände des H_2^+ durch Elektronenstoß von H_2 .

5.2 Messung und Simulation eines Experiments mit ns-Pulsen

Experimente mit langen Pulsen können durch zeitunabhängige lichtinduzierte Potentiale beschrieben werden. Man kann also die Ergebnisse unter Vernachlässigung dynamischer Effekte, die durch die zeitliche Abhängigkeit der adiabatischen Potentialkurven während der Pulsdauer entstehen, behandeln [Giu95]. Daher wurde zunächst mit dem zur Verfügung stehenden Nd:YAG-Laser ein Experiment mit ns-Pulsen durchgeführt. Ein wesentlicher Nachteil dieses Lasers ist die aufgrund seiner Pulslänge niedrige Pulsleistung von nur 34 MW. Dem entsprechend sind die zu beobachtenden LIP-Effekte klein. Im Experiment wurde die

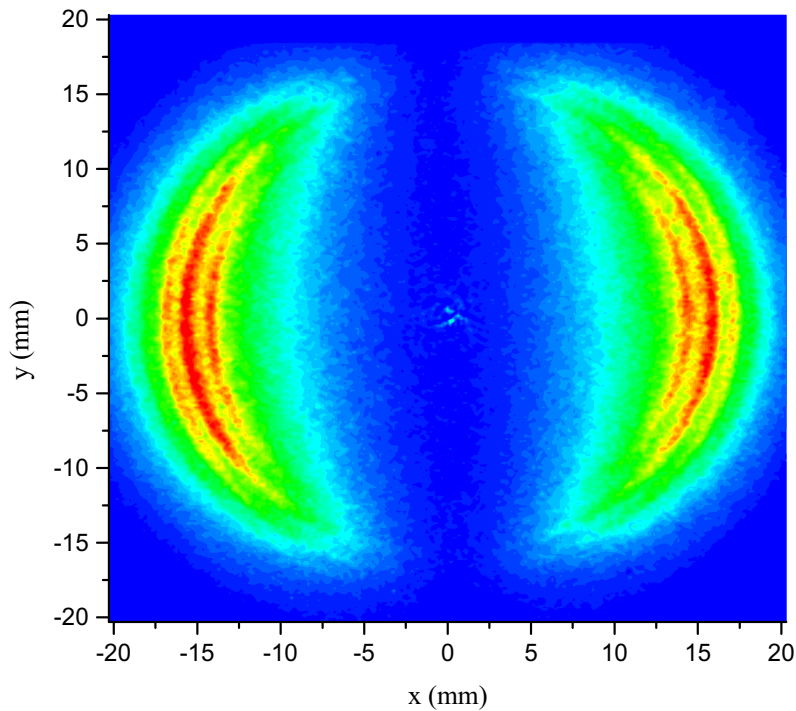


Abbildung 5.6: Projektion der Photofragmentverteilung einer Messung mit ns-Pulsen bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer Spitzenintensität von $I_0 = 2,8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Im Experiment wurden die Photofragmente von 80000 Laserpulsen aufsummiert.

vom YAG-Laser zur Verfügung stehende Pulsenergie von $E_{Puls} = 240 \text{ mJ}$ mit einer achromatischen Linse mit 120 mm Brennweite auf einen Radius $r = 5,6 \text{ }\mu\text{m}$ fokussiert. Bild 5.7 stellt einen Schnitt bei $y = 0$ dar. LIP-Effekte wie z.B. die verstärkte Dissoziation niedriger Vibrationsniveaus können nur durch die Simulation des Experimentes sowohl nach LIP

als auch nach Fermis Goldener Regel identifiziert werden. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse unterschiedlicher Pulsenergien, wie etwa in [Buc90], führt wegen des unterschiedlichen Sättigungsgrades zu verschiedenen Ergebnissen, die dann qualitativ nicht von LIP-Effekten zu unterscheiden sind.

Simulation der Energieverteilung der Fragmente

Im Unterschied zur Simulation bei schwachen Intensitäten, wie sie zur Bestimmung der Besetzung der rovibronischen Zustände vorgenommen wurde, muß hier also auch die Sättigung durch die Lösung der Ratengleichung für die Dissoziation berücksichtigt werden. Desweiteren muß die Simulation, um die LIP-Effekte einzubeziehen, mit intensitätsabhängigen Wirkungsquerschnitten erfolgen.

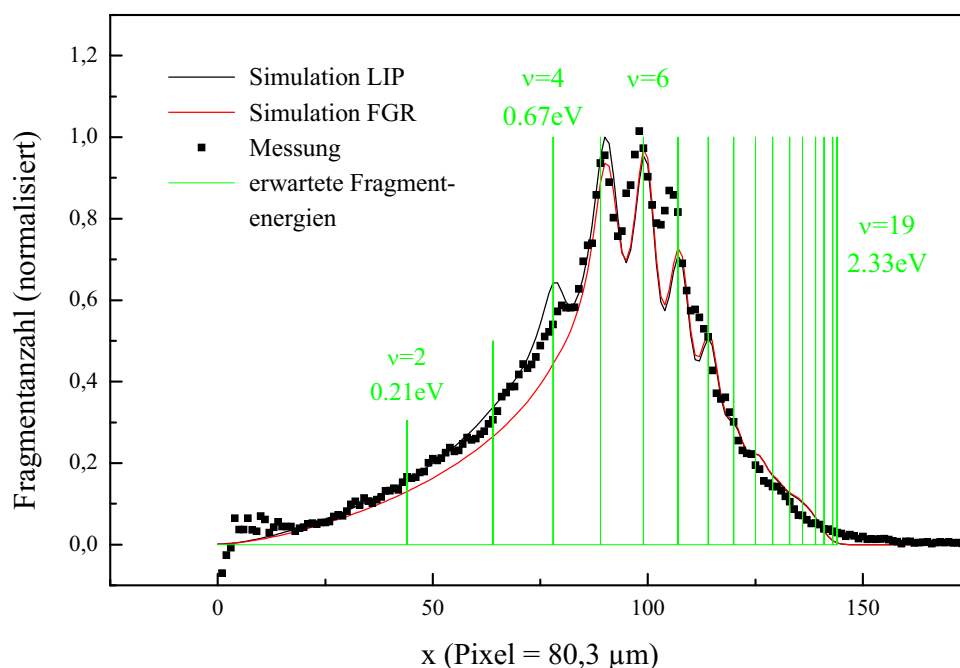


Abbildung 5.7: Schnitt durch die Photofragmentverteilung der Messung mit ns-Pulsen in Abbildung 5.6. im Vergleich zu der im Text erklärten Simulation.

Die Berechnung der intensitätsabhängigen Wirkungsquerschnitte wurde durch Anwendung analytischer Ausdrücke für die Transmissionswahrscheinlichkeit eines Teilchens durch zwei sich kreuzende Potentialkurven durchgeführt [Nak95]. Dabei werden drei Fälle für die drei

verschiedenen Energiebereiche in den lichtinduzierten Potentialen unterschieden (siehe Abb. A.1 im Anhang). Für die Formeln des mittleren Falls, der den Energiebereich der Potentiallücke behandelt, wurden im Rahmen dieser Arbeit Inkonsistenzen bemerkt. Kontaktaufnahme mit dem Autor brachte dabei schließlich den Hinweis auf ein von ihm verfaßtes Erratum [Nak98]. Die korrigierten Formeln sind im Anhang wiedergegeben.

Der Quotient aus der durch die Formeln bestimmten Transmissionswahrscheinlichkeit P_{12} und der Schwingungsdauer T des Moleküls im jeweiligen Schwingungszustand führt zur Dissoziationsrate D . Die Schwingungsdauer im Zustand v ist

$$T = \frac{h}{E(v+1) - E(v)}. \quad (5.17)$$

$E(v)$ sind die Eigenenergien zu den Vibrationsniveaus v . Zum Vergleich wurde die Simulation auch mit intensitätsunabhängigen Wirkungsquerschnitten, also nach Fermis Golden Regel, durchgeführt. Die Sättigung wurde durch die Lösung der Ratengleichung analog Gleichung 5.8 für die noch nicht dissoziierten Moleküle berücksichtigt. Daraus folgt für die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation eines Moleküls nach Erfahren eines Intensitätsverlaufes $I(t)$ des Pulses:

$$P = 1 - \exp \left(-\frac{\lambda}{2\pi\hbar c} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(I(t), \lambda, v, J) \times I(t) dt \right) \quad (5.18)$$

Die Laserpulslänge ($\tau = 9$ ns volle Breite des halben Maximums) ist groß gegen die Durchflugzeit der Moleküle durch den Fokus von etwa 12 ps. Daher kann man die Änderung der Intensität des Lasers während der Durchflugzeit eines Moleküls durch den Laserfokus vernachlässigen.

Der Laserfokus ist sowohl senkrecht wie auch parallel zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls hier kleiner als der Querschnitt des Molekülstrahls. Daher erfährt das Molekül sehr unterschiedliche Intensitätsverläufe beim Durchqueren des Laserfokus an verschiedenen Orten im Strahl. Bezeichnet man die Ausbreitungsrichtung des Molekülstrahls als x -Richtung und die Ausbreitungsrichtung des Lasers als z -Richtung, so kann der von den Molekülen gesehene Intensitätsverlauf $I(y, z, t)$ beschrieben werden durch

$$I(t) = \frac{P_{Laser}(t)}{\pi r_{Fokus}^2 \left(1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2\right)} \exp \left(-\frac{(t \times v_{Mol})^2 + y^2}{r_{Fokus}^2 \left(1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2\right)} \right). \quad (5.19)$$

wobei $P_{Laser}(t)$, die momentane Leistung des Lasers ist:

$$P_{Laser}(t) = E_{Puls} \frac{2\sqrt{\ln(2)}}{\sqrt{\pi}\tau} \exp \left(-\frac{4\ln(2)}{\tau^2} t^2 \right). \quad (5.20)$$

Der Radius des Fokus r_{Fokus} läßt sich aus dem Strahlparameter b (siehe Kap. 3.2.5), der Wellenlänge λ und der Brennweite f des Achromaten bestimmen:

$$r_{Fokus} = \frac{\lambda f}{2\pi b}. \quad (5.21)$$

z_r ist die Rayleighlänge des Fokus:

$$z_r = \frac{\pi r_{Fokus}^2}{\lambda}. \quad (5.22)$$

Durch numerische Integration über die Laserpulslänge τ und die räumlichen Koordinaten y und z für alle rovibronischen Zustände von $v = 2 \dots 16$ und $J = 0 \dots 6$ ergibt sich die Gesamtdissoziationswahrscheinlichkeit für den jeweiligen rovibronischen Zustand.

$$P_{gesamt}(v, J) = \int_{-w/2}^{w/2} dy \int_{-w/2}^{w/2} dz \int_{-2\tau}^{2\tau} dt P(y, z, t, v, J) \quad (5.23)$$

$P(y, z, t, v, J)$ ist durch Gleichung 5.18 gegeben. Die Integrationsgrenzen $w/2$ entsprechen der Breite des Molekülstrahls. Zeitlich wurde insgesamt über die vierfache Laserpulsdauer integriert. Die Konvergenz der numerischen Integration konnte durch die Wahl unterschiedlicher Schrittweiten abgeschätzt werden. Vor Ausführung des Integrals 5.18 wurde bestimmt, ob es im jeweiligen Fall mindestens zur 99,9 %-igen Dissoziation führt. In diesem Fall wurde ohne Ausführung des Integrals $P = 1$ gesetzt. Bei sehr kleinen negativen Exponenten in Gleichung 5.18 kann die Sättigung vernachlässigt werden. Dann ist

$$P = \frac{\lambda}{2\pi\hbar c} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(I(t), \lambda, v, J) \times I(t) dt \quad (5.24)$$

Dadurch konnten insgesamt Probleme bei der Auswertung der Exponentialfunktion vermieden werden.

Die im Experiment beobachtete Winkelverteilung der Photofragmente weicht insbesondere bei Fragmenten aus Vibrationsniveaus, die sich energetisch im Bereich des Kreuzungspunktes befinden, von der „klassischen“ \cos^2 -Verteilung ab. Sie ist etwas flacher und kann durch eine $\cos^{3/2}$ -Funktion angenähert werden (siehe Abb. 5.8).

Die von \cos^2 abweichende Winkelverteilung muß zur Berechnung eines Schnittes durch die Fragmentprojektion berücksichtigt werden. Für eine Schnittgerade durch die Projektion einer monoenergetischen $\cos^{3/2}$ -Verteilung ergibt sich analog zu Gleichung 5.13

$$\Delta(R, x) = \frac{x^{3/2}}{R\sqrt{R^2 - x^2}}. \quad (5.25)$$

Die gewichtete Summation der monoenergetischen Schnittfunktionen ergibt die simulierten Schnittkurven:

$$f_{simu}(x) = \sum_{v=2}^{16} \left(\sum_{J=0}^6 p(v, J) P(v, J)_{gesamt} \frac{x^{3/2}}{R(v, J)\sqrt{R(v, J)^2 - x^2}} \right). \quad (5.26)$$

$R(v, J)$ bezeichnet die erreichbare Maximalauslenkung entsprechend der Fragmentenergie von den jeweiligen rovibronischen Niveaus (Gleichung 5.14). $P(v, J)_{gesamt}$ ist die Gesamtdissoziationswahrscheinlichkeit der entsprechenden rovibronischen Niveaus gemäß Gleichung 5.23. $p(v, J)$ steht für die Besetzungsverteilung der rovibronischen Niveaus, die durch

$$p(v, J) = p_v(v)(2J + 1) \times \exp\left(\frac{E(v, 0) - E(v, J)}{k_B T(v)}\right) \quad (5.27)$$

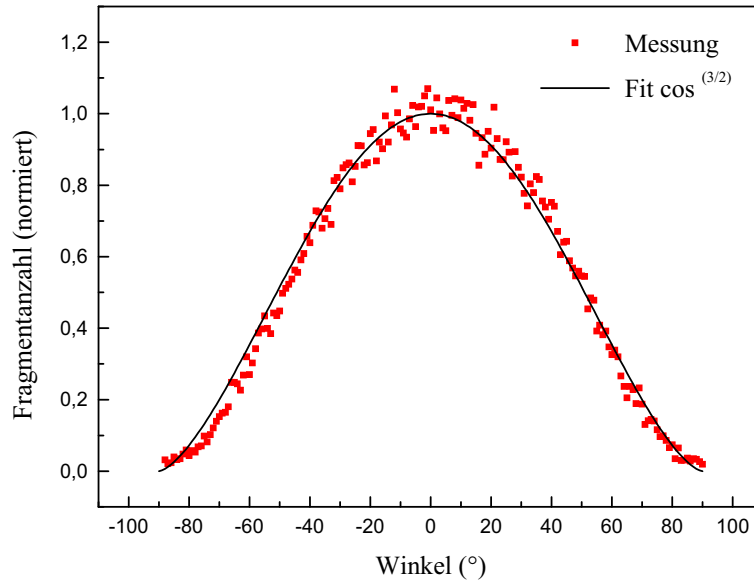


Abbildung 5.8: Winkelverteilung der Photofragmente von $v = 5$ der Messung mit ns-Pulsen und Anpassung der Winkelverteilung durch $\cos^{3/2}$.

gegeben sind. Die noch mit einer der Molekülstrahlbreite entsprechenden Gaußfunktion gefalteten Schnittkurven sind in Abb. 5.7 mit dem gemessenen Schnitt durch die Photofragmentprojektion verglichen.

Eine numerisch aufwendigere aber äquivalente Herangehensweise wäre die Extraktion der Energieverteilung der Fragmente gemäß Abschnitt 4.3. Diese könnte dann direkt mit der simulierten Energieverteilung der Fragmente verglichen werden.

Der niedrigste Vibrationszustand, der bei einer Wellenlänge von 532 nm unter Absorption eines Photons $E_{\text{Photon}} = 2,33$ eV noch dissoziieren kann, ist $v = 2$. Der Schnitt durch die gemessene Projektion der Fragmentverteilung ist im Vergleich mit deren Simulationen in Abb. 5.7 dargestellt. Die Simulation nach Fermis Goldener Regel unterscheidet sich in ihrer Voraussage bzgl. der Anzahl der Fragmente von $v = 4$ von der Simulation nach LIP. Die sich im Experiment wiederfindende größere Anzahl von Fragmenten von $v = 4$ ist mit der erhöhten Dissoziationsrate aufgrund der Absenkung der unteren lichtinduzierten Potentialbarriere bei höheren Intensitäten erklärbar.

Liegt jedoch ein Vibrationsniveau energetisch unterhalb der Potentiallücke im LIP-Bild, dann ist die Dissoziation nur durch Tunneln durch die untere Potentialbarriere möglich. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit eines Vibrationsniveaus wird jedoch erst signifikant groß,

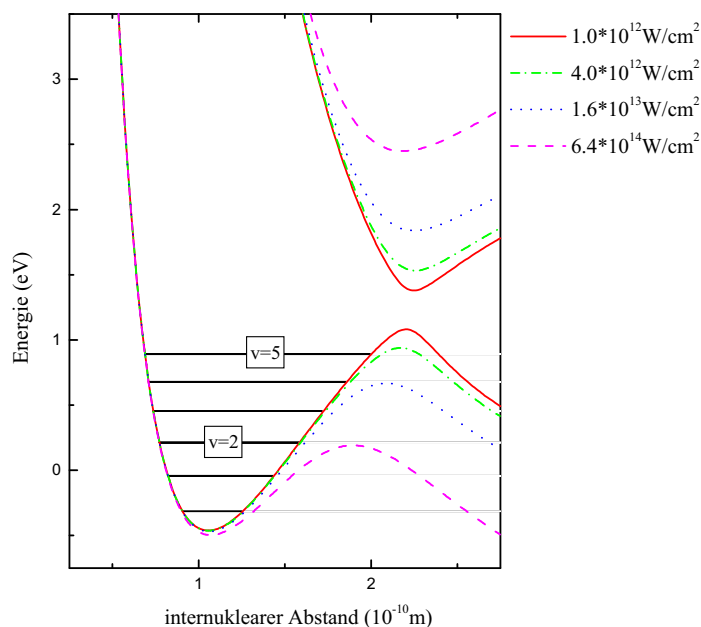


Abbildung 5.9: Lichtinduzierte Potentiale bei einer Wellenlänge von 532 nm für verschiedene Intensitäten.

wenn die untere lichtinduzierte Potentialbarriere sich in den energetischen Bereich des entsprechenden Schwingungszustandes senkt (siehe Abb. 5.10 und 5.9).

Bei $v = 2$ ist das bei einer Intensität von $6,0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, bzw. bei $v = 3$ bei einer Intensität von $4,0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ erreicht. Hier traten Spitzenintensitäten von $2,8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ auf. Daher beobachtet man kaum Fragmente, die aus diesen Vibrationszuständen kommen.

Der Stabilisierungseffekt ist bei den hier anzutreffenden Anstiegszeiten von 6 ps nicht zu erwarten.

Simulation der Winkelverteilung der Fragmente

Die Simulation der Winkelverteilung der Fragmente erfordert zusätzliche Modellannahmen. Generell wird dabei angenommen, daß die Dissoziation ein instantaner Prozeß ist, so daß sich die Fragmente entlang der Molekülachse des Muttermoleküls finden. Dies bestätigt sich dadurch, daß entlang der Achse senkrecht zur Laserpolarisation keine Fragmente gefunden werden.

In einer ersten Simulation wurde die Winkelverteilung unter der Modellannahme starrer

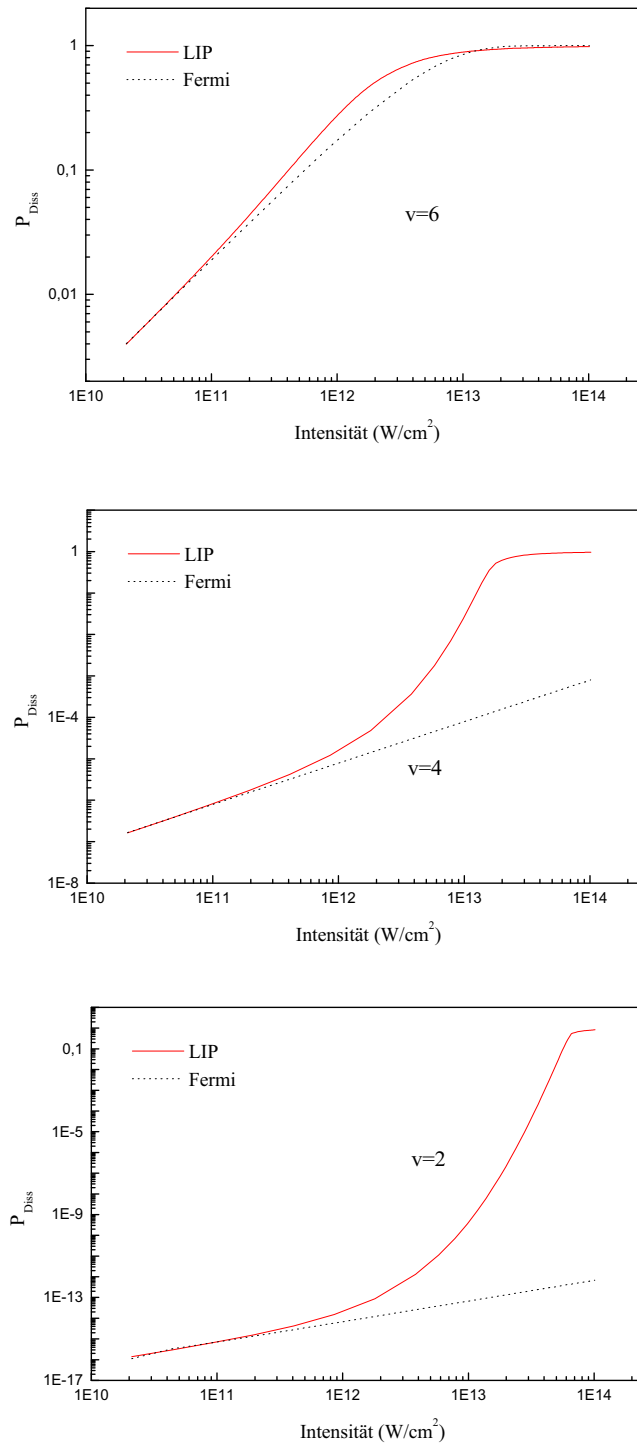


Abbildung 5.10: Vergleich der Wahrscheinlichkeiten der Dissoziation während einer Vibrationsperiode nach Fermis Goldener Regel und LIP für $v = 2$, $v = 4$ und $v = 6$.

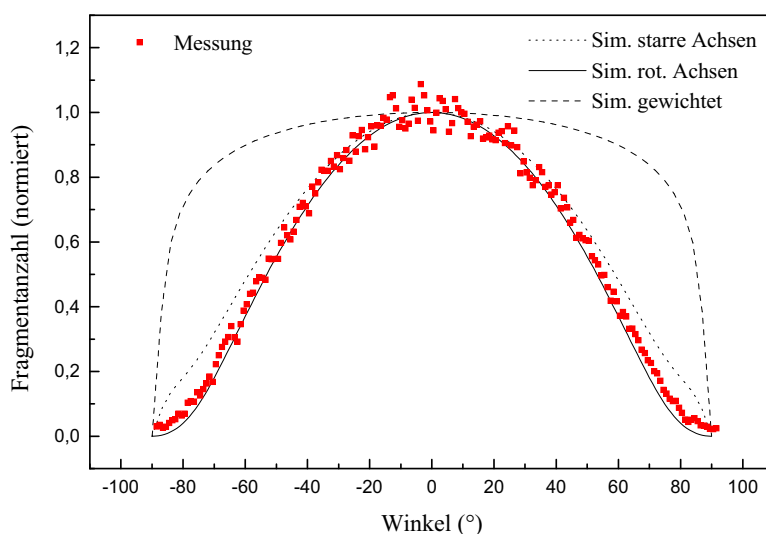


Abbildung 5.11: Winkelverteilung der Photofragmente von $v = 5$ der Messung mit ns-Pulsen im Vergleich zu Simulationen unter Zugrundelegung verschiedener Modelle. Im Experiment wurden die Photofragmente von 80000 Laserpulsen aufsummiert.

Winkel der Molekülachsen während der Wechselwirkungszeit mit dem Laser berechnet. Bei den Zuständen, die sich nahe an der Resonanz befinden, zeigte sich dabei eine fast rechteckige Winkelverteilung, die ihre Ursache in der Sättigung der Dissoziation noch unter großen Winkeln zur Laserpolarisation hat. Dies entspricht jedoch nicht der im Experiment beobachteten Winkelverteilung.

Eine weitere Modellannahme beruht auf gleichmäßig rotierenden Molekülen. Dazu wurden die Dissoziationswahrscheinlichkeiten für eine Vibrationsperiode des Moleküls (siehe Abb. 5.10) benutzt. Bei der Bestimmung der Fragmentanzahl bei verschiedenen Winkeln zur Laserpolarisationsrichtung wurde analog zur Simulation der Energieverteilung der Fragmente über das Fokusbild und die Laserpulslänge integriert. Die Intensität wurde dabei mit dem \cos^2 des Winkels zwischen Laserpolarisation und Molekülachse multipliziert.

Schließlich kann man den Rotationsgrundzustand $J = 0$ und angeregte Rotationszustände getrennt jeweils mit dem Modell starrer Molekülachsen bzw. gleichmäßig rotierender Moleküle behandeln und die Ergebnisse entsprechend der Population der Rotationszustände gewichtet addieren. Die Ergebnisse aller drei Herangehensweisen an die Simulation der Winkelverteilung sind beispielhaft für $v = 6$, dem Vibrationsniveau, das sich in der Nähe des Kreuzungspunktes der lichtinduzierten Potentiale befindet, in Abb. 5.11 wiedergegeben.

Die experimentell gefundene Winkelverteilung stimmt gut mit der Simulation überein, in der

gleichmäßig rotierende Moleküle angenommen wurden. Die Abflachung ist demnach auf die Sättigung der Dissoziation unter kleinen Winkeln zur Laserpolarisation auf der Zeitskala einer Vibrationsperiode der Moleküle zurückzuführen. Die Abweichung des Ergebnisses vom Modell der getrennten Betrachtung von $J = 0$ und $J \neq 0$ ist ein Hinweis auf das Drehmoment, das auf das Molekül ausgeübt wird. Dieses entsteht aufgrund des Dipolmomentes, das das Licht in ihm induziert. Infolge dessen kommt es zur Ausrichtung der Moleküle in Laserpolarisationsrichtung. Dieser Effekt wurde durch klassische Rechnungen in [Suk98] untersucht.

5.3 Messungen mit fs-Pulsen bei 785 nm

In Kapitel 2.1 wurde schon darauf verwiesen, daß zur Beobachtung des Stabilisierungseffektes kurze Anstiegs- und Abfallzeiten in der Größenordnung der Dauer einer Schwingungsperiode des H_2^+ erforderlich sind. Zu diesem Zwecke wurden Experimente mit einer Halbwertsbreite von 130 fs, d.h. mit einer Anstiegszeit von 60 fs durchgeführt. Diese Anstiegszeit entspricht etwa 2 bis 3 Schwingungsperioden von H_2^+ .

Darüber hinaus ist die Leistung in der Größenordnung von 10 GW der hier verwendeten Pulse etwa 300 mal so groß wie im Fall des Experiments mit ns-Pulsen. Dies erlaubt insbesondere, die Fokusabmessungen sogar etwas größer als den Molekülstrahldurchmesser zu wählen, wodurch der Intensitäts-Volumeneffekt drastisch verringert wird.

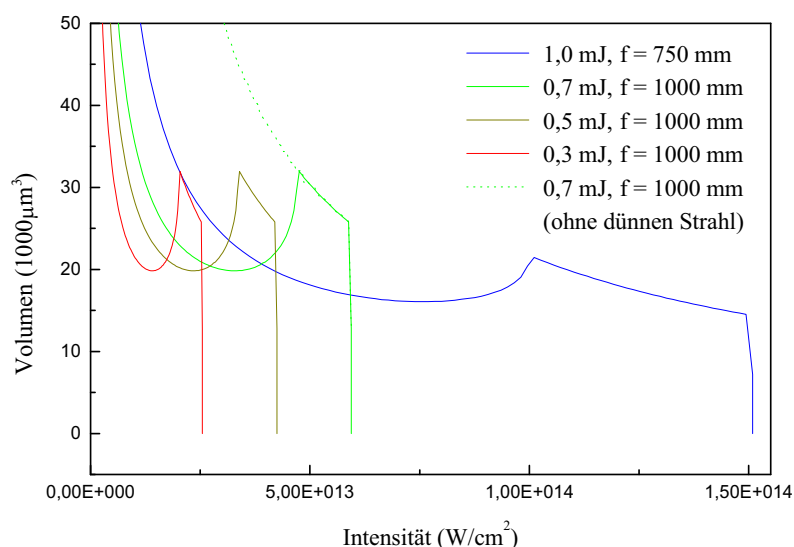


Abbildung 5.12: Intensitätsverteilung im Fokus für die in diesem Abschnitt diskutierten Messungen mit Pulslängen von 130 fs. Bei 0,7 mJ Pulsenergie wurde zum Vergleich die Intensitätsverteilung gezeigt, die bei einem breiten Strahl entsteht.

Zusätzlich kann auf der Zeitskala der Femtosekundenpulse die Bewegung der Moleküle als „eingefroren“ betrachtet werden. Dies verringert im Vergleich zu den Messungen mit ns-Pulsen die zusätzliche Ausschmierung intensitätsspezifischer Prozesse, die durch den zeitlichen Verlauf der ns-Pulse gegeben waren. Die Geschwindigkeit der Moleküle im Strahl betrug $1,0 \times 10^6$ m/s, d.h. in 1,0 ps legen die Moleküle $1 \mu\text{m}$ zurück, was klein im Vergleich zu einem Fokusdurchmesser von $100 \mu\text{m}$ ist.

Zur Interpretation des Experimentes mit ns-Pulsen war eine Simulation erforderlich, in die

die mit einem Experiment mit niedrigen Intensitäten bei ähnlicher Wellenlänge bestimmte Verteilung der relevanten rovibronischen Zustände einging. Die Tatsache der „eingefrorenen“ Bewegung der Moleküle auf der Femtosekunden-Zeitskala ermöglicht das Sichtbarmachen der mit der Lichtintensität nichtlinearen Dissoziationsrate ohne Simulation durch Vergleich von Messungen mit gleicher Pulsenergie, aber unterschiedlicher Pulsdauer.

Geht man zunächst einmal von Fermis Goldener Regel aus, dann ist der Wirkungsquerschnitt σ unabhängig von der Intensität. Das ist äquivalent zu der Aussage, daß die momentane Dissoziationsrate proportional zur momentanen Intensität ist. Dann kann man in Gleichung 5.18 den Wirkungsquerschnitt σ aus dem Integral herausziehen:

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{\lambda}{2\pi\hbar c}\sigma(\lambda, v, J) \int_{-\infty}^{\infty} I(t)dt\right) = 1 - \exp\left(\frac{\lambda}{2\pi\hbar c}F\right) \quad (5.28)$$

Das heißt, daß die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Dissoziation nach einem Puls unabhängig vom zeitlichen Verlauf der Intensität ist. Es besteht also auch keine Abhängigkeit von der Pulsdauer. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit ist nur von der Fluenz F abhängig.

Von der Lichtintensität abhängige Wirkungsquerschnitte hingegen, wie sie z.B. von LIP vorausgesagt werden, sollten sich durch unterschiedliche Anzahlen von Fragmenten in den Messungen mit unterschiedlicher Pulslänge zeigen.

Im folgenden soll noch der Fehler abgeschätzt werden, der durch die Vernachlässigung der Bewegung der Moleküle im Strahl entsteht. Dazu sollen die Fluenzen F , die ein Molekül in der Nähe des Fokus erfährt, bei unterschiedlichen Pulslängen verglichen werden. Dabei wird vom Fokus eines Gaußschen Strahls und einer Gaußschen zeitlichen Einhüllenden ausgegangen. Die Variation der Laserintensität in Laserstrahlrichtung (z -Richtung) kann hier vernachlässigt werden, da in allen Experimenten die Rayleighlänge mindestens 7 mm betrug, was sehr groß gegen die halbe Abmessung des Molekülstrahls in z -Richtung von 0,15 mm ist. Die Moleküle im Molekülstrahl bewegen sich in x -Richtung mit der Geschwindigkeit v . τ sei hier der Übersichtlichkeit wegen definiert

$$\tau := \frac{t_{1/2}}{2\sqrt{\ln 2}}, \quad (5.29)$$

wobei $t_{1/2}$ die volle Breite des halben Maximums des zeitlichen Intensitätsverlaufes des Laserpulses ist. r sei der Fokusradius. Dann ist der genaue zeitliche Intensitätsverlauf, den ein Molekül erfährt, das sich zum Zeitpunkt $t = 0$ an der Stelle (x_0, y) befindet

$$I_{Mot}(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) \exp\left(-\frac{(x_0 + vt)^2 + y^2}{r^2}\right) \quad (5.30)$$

mit der Spitzenintensität I_0 im Fokus:

$$I_0 := \frac{E_{Puls}}{\sqrt{\pi}\pi\tau r^2} \quad (5.31)$$

Das Molekül erfährt die Fluenz F_{Mol} :

$$F_{Mol} = \int_{-\infty}^{\infty} I_{Mol}(t) dt \quad (5.32)$$

Integration ergibt

$$F_{Mol} = \frac{E_{Puls}}{\pi r^2} \exp\left(-\frac{y^2}{r^2}\right) \exp\left(-\frac{x_0^2}{r^2 + (v\tau)^2}\right) \frac{r}{\sqrt{r^2 + (v\tau)^2}}. \quad (5.33)$$

Hier sei bemerkt, daß für ein Molekül, das sich im Zentrum des Fokus befindet, die Pulslänge sich im Vergleich mit einem ruhenden Molekül um den Faktor

$$\frac{r}{\sqrt{r^2 + (v\tau)^2}} \quad (5.34)$$

verkürzt. Das Verhältnis der Fluenzen für zwei verschiedene Pulslängen τ_1 und τ_2 ist dann

$$\frac{F_{Mol}(\tau_1)}{F_{Mol}(\tau_2)} = \sqrt{\frac{r^2 + (v\tau_1)^2}{r^2 + (v\tau_2)^2}} \exp\left(\frac{x_0^2 v^2 (\tau_1^2 - \tau_2^2)}{(r^2 + (v\tau_1)^2)(r^2 + (v\tau_2)^2)}\right) \quad (5.35)$$

Dieses weicht mit zunehmenden x_0 stärker von 1 ab. Es soll hier ein Extremfall zur Abschätzung des Fehlers nach oben betrachtet werden:

$$E_{Puls} = 1,0 \text{ mJ}$$

$$t_{1,1/2} = 130 \text{ fs}$$

$$t_{2,1/2} = 1000 \text{ fs}$$

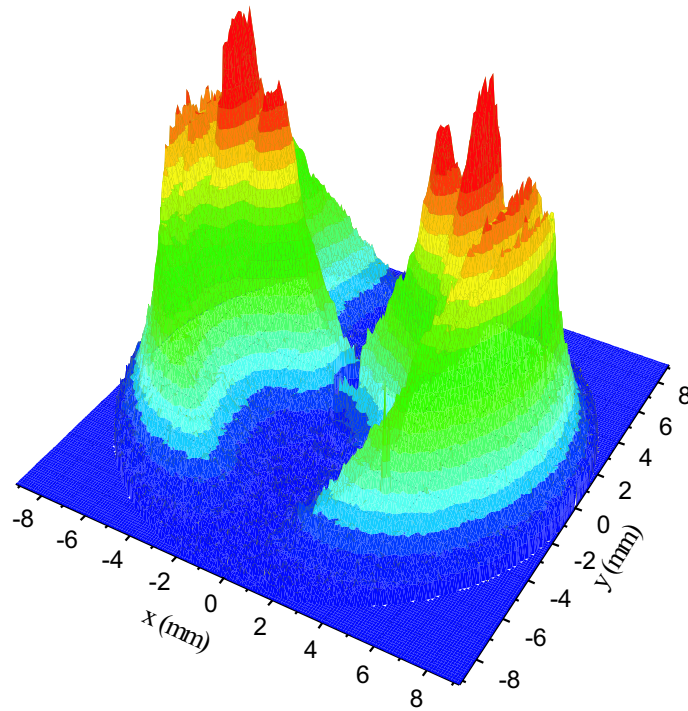
$$I_{1,0} = 1,27 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$$

$$r = 42 \text{ } \mu\text{m}$$

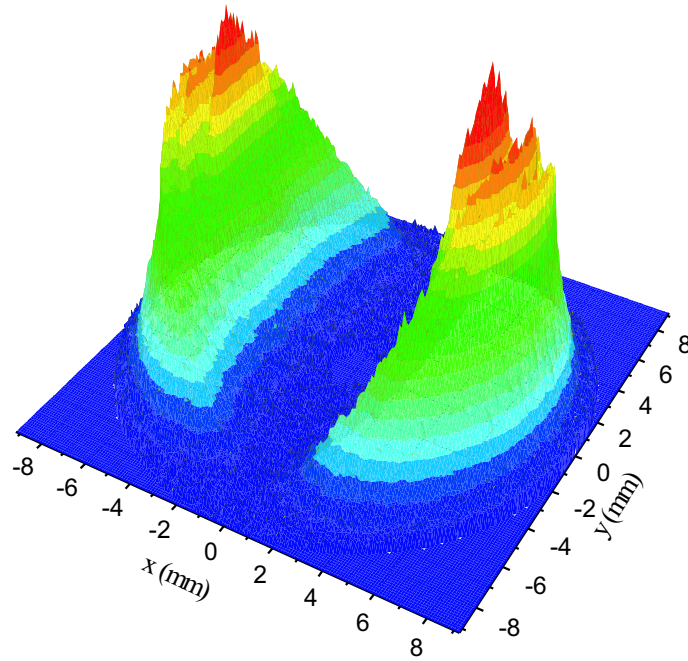
Bei einer Intensität von 10^9 W/cm^2 ist bei $v = 9$, dem Vibrationsniveau mit dem höchsten Wirkungsquerschnitt für die Photodissoziation bei 785 nm, die Dissoziationswahrscheinlichkeit mit 1 % am größten [Reb99]. Bei $y = 0$ findet man diese Intensität bei einem Abstand von $11r$ (elffacher Fokusradius). Die Fluenzen unterscheiden sich hier bei den verglichenen Pulslängen um 2,3 %. Bei kleineren x_0 (z.B. $x_0 = 6r$), bei denen die Dissoziationswahrscheinlichkeit größer ist, woher also mehr Fragmente kommen, ist der Fehler deutlich kleiner (0,6 %). Hinzu kommt, daß bei $y \neq 0$ (abseits der Mittelpunktsgerade durch den Molekülstrahl) unbedeutend kleine Intensitäten schon für geringere x_0 erreicht werden.

Energieverteilung der Fragmente

Wie im Abschnitt 5.2 sollen zur Interpretation der Energieverteilungen der Fragmente die Schnitte durch die Projektion der Fragmente parallel zur Laserpolarisation bei $y = 0$ dienen.

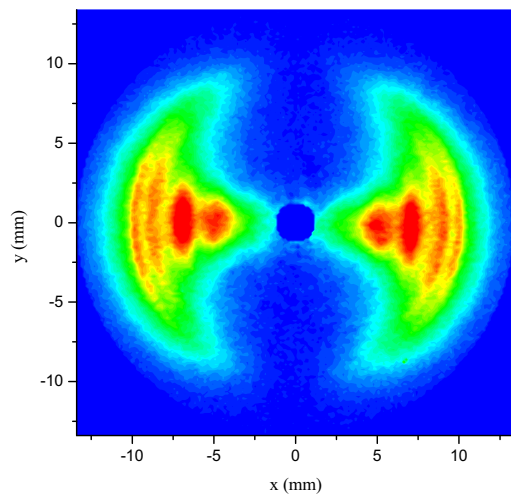


$$E_{Puls} = 1,0 \text{ mJ}, t_{1/2} = 135 \text{ fs}, f = 750 \text{ mm}$$

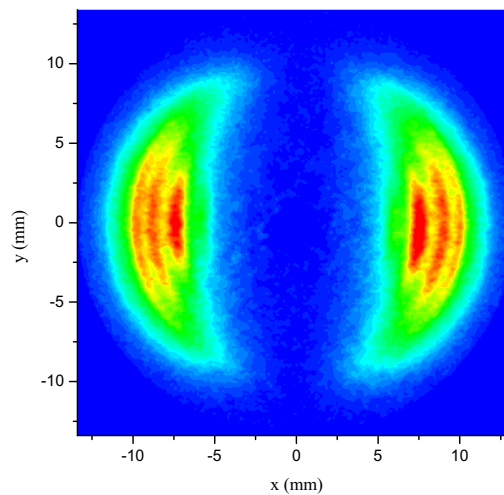


$$E_{Puls} = 1,0 \text{ mJ}, t_{1/2} = 575 \text{ fs}, f = 750 \text{ mm}$$

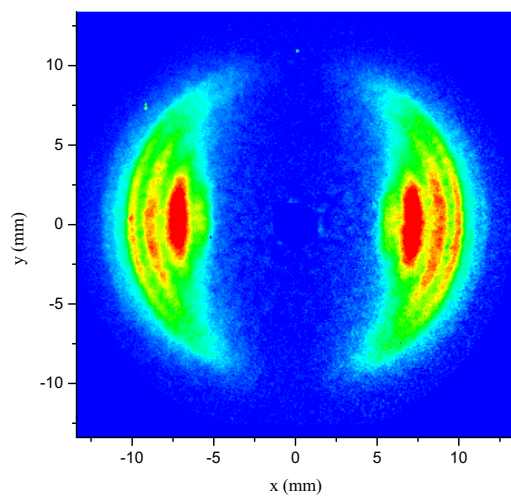
Abbildung 5.13: 2-dimensionale Projektion der Impulsverteilung der Photofragmente, die Graphen zeigen jeweils die Summe der neutralen Photofragmente über 3 Millionen Laserpulse.



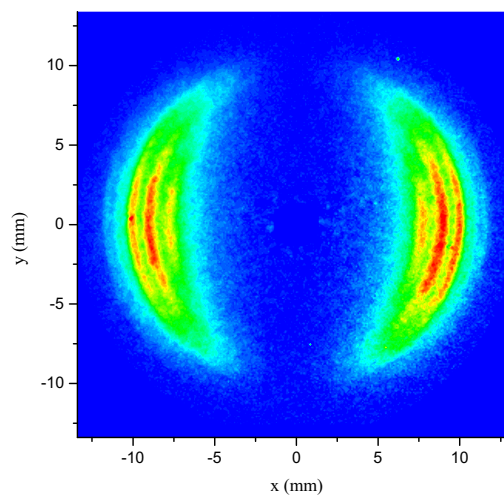
$E_{\text{Puls}} = 1,0 \text{ mJ}$, $t_{1/2} = 135 \text{ fs}$, $f = 750 \text{ mm}$



$E_{\text{Puls}} = 1,0 \text{ mJ}$, $t_{1/2} = 575 \text{ fs}$, $f = 750 \text{ mm}$



$E_{\text{Puls}} = 0,7 \text{ mJ}$, $t_{1/2} = 130 \text{ fs}$, $f = 1000 \text{ mm}$



$E_{\text{Puls}} = 0,7 \text{ mJ}$, $t_{1/2} = 680 \text{ fs}$, $f = 1000 \text{ mm}$

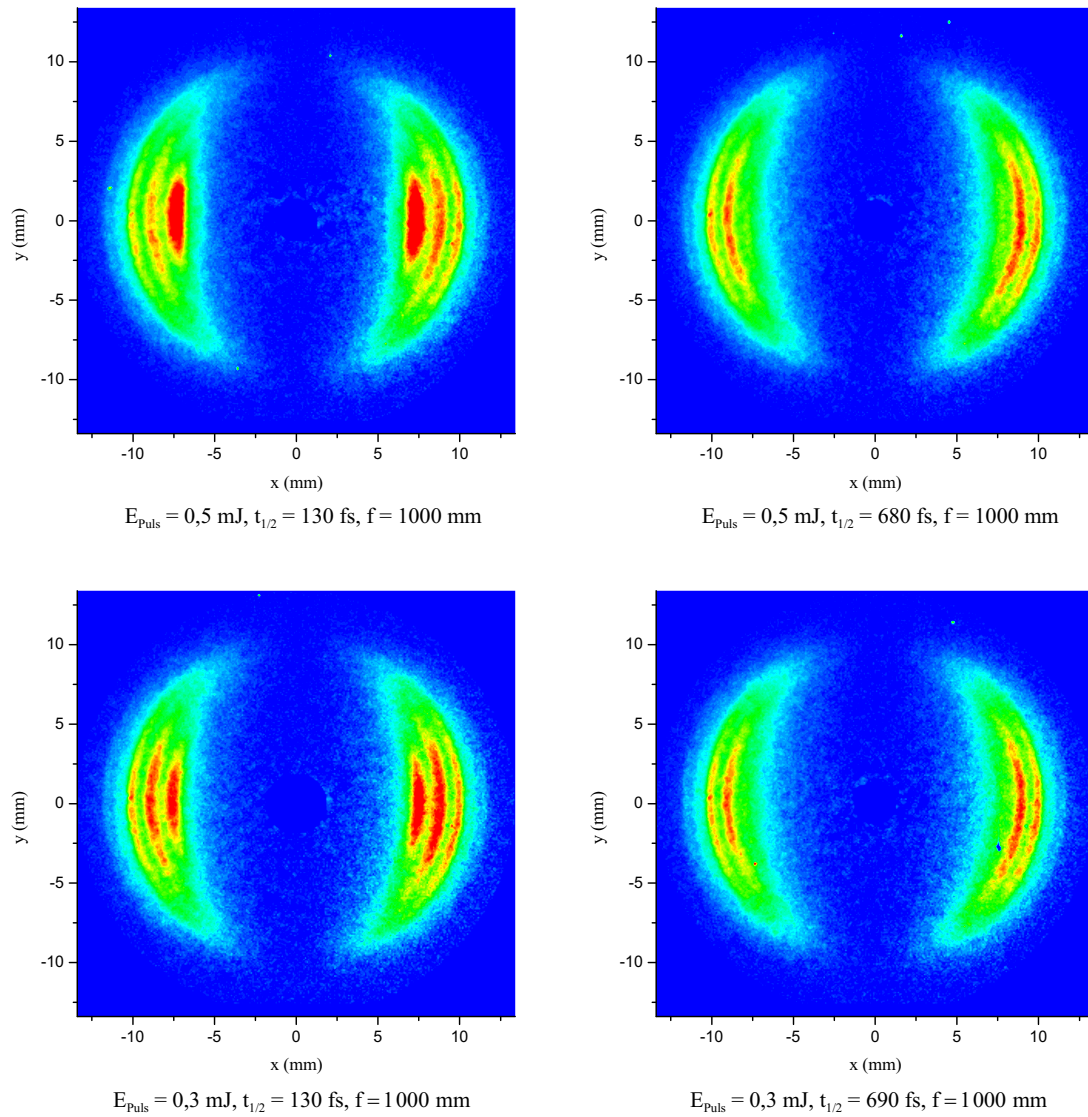


Abbildung 5.14: 2-dimensionale Projektion der Impulsverteilung der Photofragmente, die Graphen zeigen jeweils die Summe der neutralen Photofragmente über 3 Millionen Laserpulse.

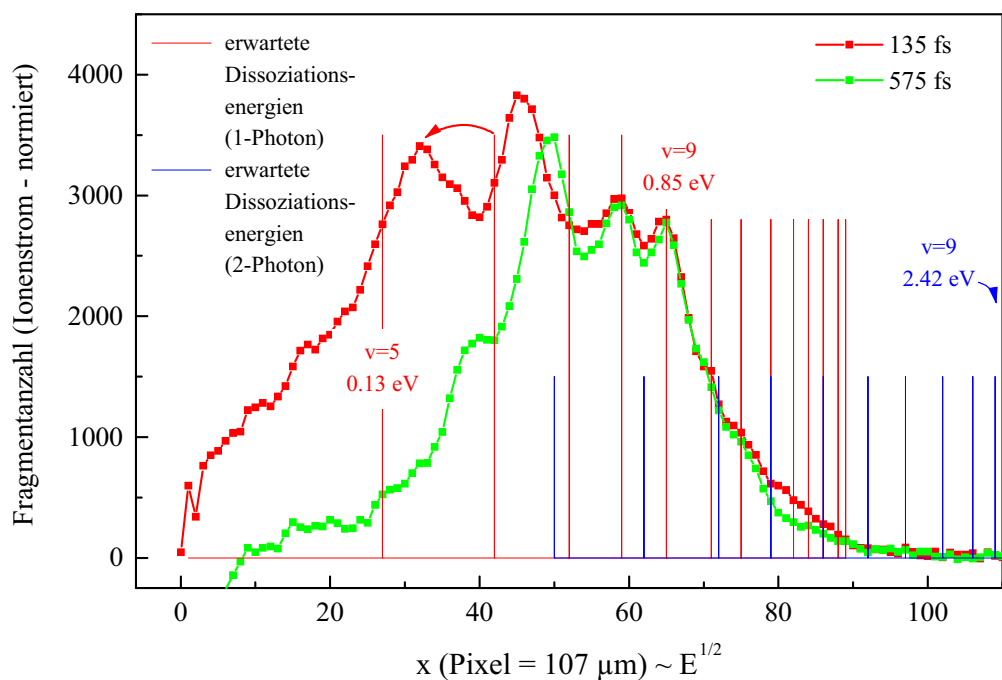


Abbildung 5.15: Schnitte durch die Photofragmentprojektion im Experiment mit 1,0 mJ Laserpulsenergie. Die bei 575 fs dargestellte Schnittkurve ist die Summe zweier Messungen mit zueinander entgegengesetzter Phasenmodulation.

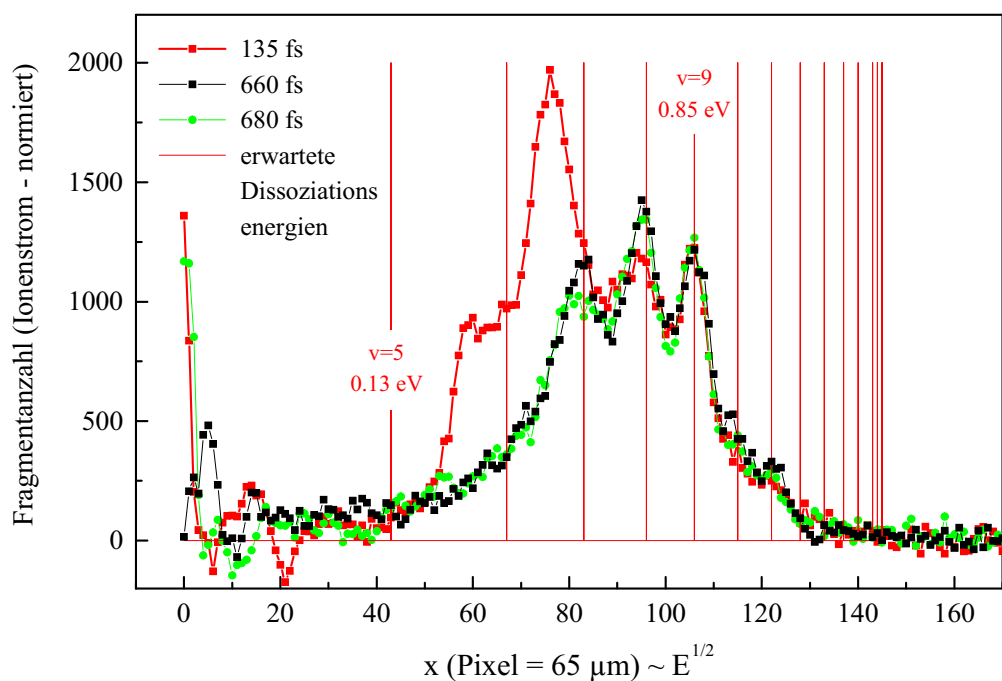


Abbildung 5.16: Schnitte durch die Photofragmentprojektion im Experiment mit 0,7 mJ Laserpulsenergie. Die beiden Messungen mit längeren Pulsen wurden mit zueinander entgegengesetzter Phasenmodulation aufgenommen.

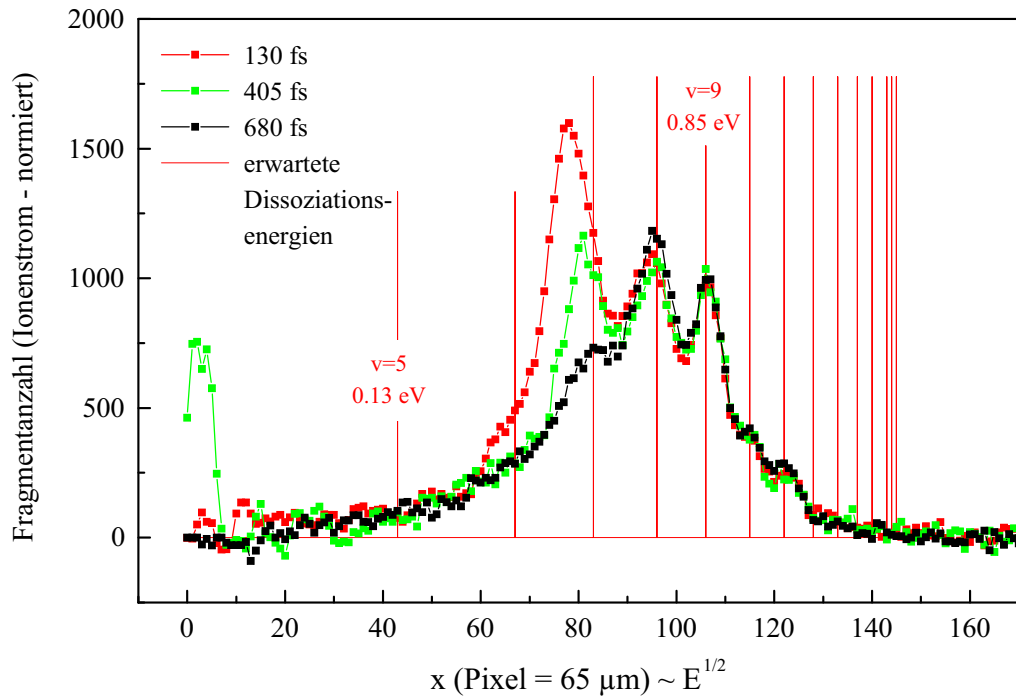


Abbildung 5.17: Schnitte durch die Photofragmentprojektion im Experiment mit 0,5 mJ Laserpulsenergie. Die bei 680 fs dargestellte Schnittkurve ist die Summe zweier Messungen mit zueinander entgegengesetzter Phasenmodulation.

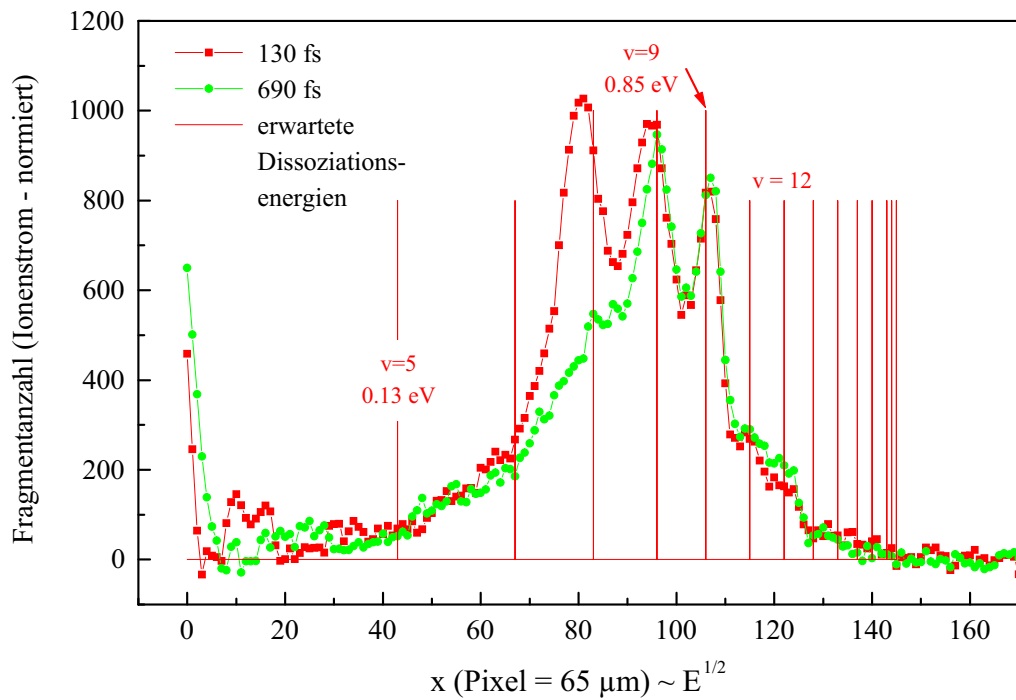


Abbildung 5.18: Schnitte durch die Photofragmentprojektion im Experiment mit 0,3 mJ Laserpulsenergie. Die bei 690 fs dargestellte Schnittkurve ist die Summe zweier Messungen mit zueinander entgegengesetzter Phasenmodulation.

Die auf den Mittelwert des Ionenstroms normierten Schnittkurven (siehe Abb. 5.15 bis 5.18) weisen bei der zum Vibrationsniveau $v = 9$ zugehörigen Fragmentenergie die gleiche Anzahl von Fragmenten bei Messungen mit gleicher Pulsenergie, also auch gleicher Fluenz, auf. Dies bestätigt, daß der Wirkungsquerschnitt für die Photodissoziation für Vibrationsniveaus im energetischen Bereich der Kreuzung der lichtinduzierten Potentiale weitgehend unabhängig von der Intensität ist.

Die Fragmentzahl bei niedrigerer Fragmentenergie ist bei den Experimenten mit kürzerer Pulslänge bei gleicher Fluenz höher. Dies läßt sich durch das Absenken der unteren lichtinduzierten Potentialbarriere erklären. Im folgenden soll die energetische Lage der Maxima

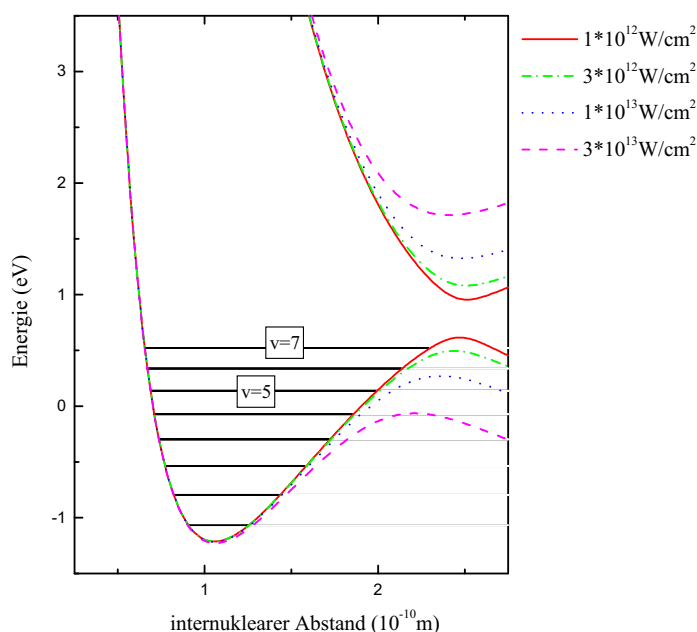


Abbildung 5.19: Lichtinduzierte Potentiale bei einer Wellenlänge von 785 nm für verschiedene Intensitäten.

der Energieverteilung betrachtet werden. Im Schnitt durch die Photofragmentprojektion des Experimentes, das bei der niedrigsten Spitzenintensität aufgenommen wurde (bei einer Pulsenergie von 0,3 mJ und einer Pulslänge von 680 fs, siehe Abb. 5.18) befinden sich die Maxima bei Fragmentenergien, die man unter Zugrundelegung von Energieerhaltung erwarten würde. D.h. die Maxima der Fragmentverteilung treten bei Energien auf, die der halben Differenz aus Photonenenergie und der den Vibrationsniveaus entsprechenden Bindungsenergie entspricht. Mit zunehmender Laserintensität hingegen sind die Maxima der Fragmentanzahlen bei niedrigen Fragmentenergien nach unten verschoben. Dies kann als Konsequenz des sich mit zunehmender Intensität aufweitenden unteren lichtinduzierten Potentialtrops

verstanden werden. In einem aufgeweiteten Potentialtrog „rutschen“ die Eigenzustände näher aneinander. Eine weitere, noch anschaulichere Deutung erhält man durch Betrachtung des oszillierenden Wellenpakets im lichtinduzierten, zeitlich sich ändernden Potentialtrog. Während der Pulsvorderflanke wandert die untere Potentialbarriere aufgrund der steigenden Intensität nach außen. Daher nimmt die Relativgeschwindigkeit des nach außen wandernden Wellenpakets zur Potentialbarriere ab. Deshalb sinkt der Betrag der Geschwindigkeit des Wellenpaketes immer dann, wenn dieses von der äußeren Potentialbarriere zurückreflektiert wird. Das Wellenpaket verliert dabei Energie, die sich, wenn das Molekül schließlich dissoziiert, in einer niedrigeren Fragmentenergie äußert. Die Energie wird an das Lichtfeld abgegeben, indem höhere Photonenenergien emittiert als absorbiert werden. Dies geschieht analog zu einem Ramanprozeß.

Abhängig davon, nach wie vielen „Umläufen“ im Potentialtrog das Molekül dissoziiert, ist die Energie unterschiedlich weit abgesenkt. Daher nimmt die Breite der Verteilung der Fragmentenergien, die den niedrigen Vibrationszuständen ($v = 6, 7$) zugeordnet werden können, zu.

Die Photonenenergie von 1,58 eV reicht eigentlich aus, um die Bindungsenergie des Vibrationszustandes $v = 5$ von 1,45 eV zu überwinden. Dessen Energie sinkt jedoch bis zum Erreichen der zur signifikanten Dissoziationsrate erforderlichen Intensität unter das Dissoziationslimit ab. D.h. seine Bindungsenergie ist dann größer als die Photonenenergie. Dies erklärt, weshalb innerhalb der Meßgenauigkeit kaum Fragmente von $v = 5$ detektiert werden konnten.

Bei den Experimenten mit einer Pulsenergie von 1,0 mJ wurden Spitzenintensitäten von $I_0 = 1,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ erreicht. Die Anzahl der Fragmente der Messung mit den kürzeren Pulsen $\tau = 135 \text{ fs}$ im Dissoziationsenergiebereich zwischen 1,3 eV und 1,6 eV übersteigt die Anzahl der Fragmente bei längeren Pulsen $\tau = 575 \text{ fs}$ (siehe Abb. 5.15). Der dafür verantwortliche nichtlineare Prozeß ist Dissoziation über die Zweiphotonenkreuzung. In den Schnittabbildungen ist zusätzlich jeweils ein Kamm eingezeichnet, der die energetische Lage von Photodissoziationsfragmenten durch Zweiphotonendissoziation aus verschiedenen Vibrationsniveaus darstellt. Dabei wurde die Dissoziationsenergie aus der Differenz der doppelten Photonenenergie und der Bindungsenergie bestimmt. Die erhöhte Fragmentzahl in der Messung mit der kürzeren Pulslänge befindet sich energetisch in einem Bereich, der einer Bindungsenergie im Bereich zwischen $v = 3$ und $v = 5$ des Muttermoleküls zuzuordnen ist. Dies legt nahe, daß in den Muttermolekülen $v = 4$ und $v = 5$ besetzt waren. Aufgrund der Aufweitung des Potentialtroges kommt es dann analog zum Einphotonenfall zum Absinken der Niveaus. Dies äußert sich ebenfalls durch eine energetische Verschiebung zu niedrigeren Fragmentenergien hin.

Bei den mit 0,7 mJ und mit 0,5 mJ durchgeführten Experimenten ist die Anzahl der entstehenden Fragmente für Fragmentenergien $\geq 0,85 \text{ eV}$ bei den verglichenen Pulsbreiten innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit gleich (Abb. 5.16 und 5.17). Die erreichte Spitzenintensität liegt hier einen Faktor 2 unter der in der 1,0 mJ - Messung. Die Wahrscheinlichkeit

der Zweiphotonendissoziation ist daher niedriger.

Beim Vergleich der Messungen mit verschiedener Pulslänge bei einer Pulsenergie von 0,3 mJ zeigt sich der Stabilisierungseffekt durch eine verringerte Anzahl von Fragmenten im Dissoziationsenergiebereich um 1, 15 eV (Abb. 5.18). Bei den mit höheren Pulsenergien verbundenen höheren Intensitäten wird die Stabilisierung nicht mehr beobachtet. Die Anzahl der Fragmente aus Vibrationsniveaus, die sich energetisch über dem Kreuzungspunkt befinden, sind bei den Messungen mit 0,5 mJ und 0,7 mJ Pulsenergie etwa gleich. Zwar kommen die Spitzenintensitäten bei der Messung mit längeren Pulsen in den Bereich über 10^{13} W/cm^2 , in denen LIP-Effekte und damit auch der Stabilisierungseffekt auftreten sollten. Die lange Intensitätsanstiegszeit führt jedoch dazu, daß die Moleküle schon zu einem großen Teil dissoziieren, bevor die zur Stabilisierung erforderliche Intensität erreicht wird. Daher ist der Effekt hier klein. Bei den verglichenen Messungen mit kurzer Pulsdauer reduziert sich der Stabilisierungseffekt ebenfalls. Dies läßt sich anschaulich wie folgt verstehen. Bei höheren Intensitäten hat das bindende lichtinduzierte Potential eine flachere Form. Damit verschieben sich die Eigenwerte gebundener Zustände in diesem Potential. Liegen diese energetisch weit entfernt von den Vibrationseigenwerten des ursprünglichen Moleküls, dann sinkt die Wahrscheinlichkeit des Einfangens in das lichtinduzierte Potential, wodurch die Dissoziationswahrscheinlichkeit steigt.

Die Messungen mit jeweils längeren, phasenmodulierten Pulsen wurden stets mit negativer und positiver Phasenmodulationskonstante aufgenommen. Es zeigten sich jedoch innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit keine Ergebnisunterschiede. Exemplarisch sind in Abb. 5.16 zwei Schnittkurven, die aus Messungen mit phasenmodulierten Pulsen entgegengesetzten Vorzeichens extrahiert wurden, gegenübergestellt.

Winkelverteilung der Fragmente

Schon aus den Projektionsbildern 5.14 ist ersichtlich, daß sich die Winkelverteilung niederenergetischer Photofragmente sehr stark von der Winkelverteilung höherenergetischer Fragmente unterscheidet. Die Winkelverteilung letzterer läßt sich annähernd durch eine \cos^2 -Funktion beschreiben. Bei kleinen Radien im Projektionsbild befinden sich auch Fragmente höherer Energie, von Molekülen deren Achse in einem Winkel verschieden von Null zur Projektionsebene ausgerichtet waren. Daher soll der Anteil von Fragmenten höherer Energie, als der dem Radius (Gleichung 5.14) zuzuordnenden Maximalenergie subtrahiert werden. Auf diese Weise erhält man zunächst die Projektion der niederenergetischen Fragmente. Durch „Entlangfahren“ auf deren Maximalradius erhält man dann die Winkelverteilung der dem Maximalradius entsprechenden Fragmentenergie. Zur Bestimmung des Anteils höherenergetischer Fragmente bei kleineren Radien im Projektionsbild dient die Schnittfunktion durch das Projektionsbild bei $y = 0$. Diese wurde für x -Werte, zu deren Radien annähernd \cos^2 -Winkelverteilungen gefunden wurden, angepaßt. Als Anpaßfunktion diente die Summe aus Funktionen des Schnittes, die bei der Projektion von \cos^2 -Schalenfunktionen entstehen (sie-

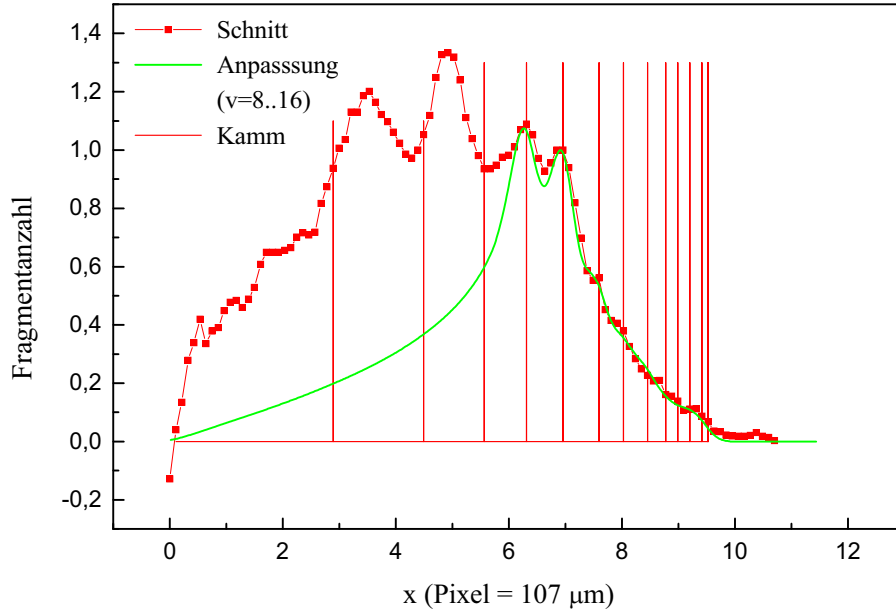


Abbildung 5.20: Anpassung durch den den Schnitt der Fragmentverteilung von $v = 8..16$. Die Fragmentverteilung wurde aus der Messung mit einer Pulsenergie von 1,0 mJ und einer Pulshalbwertsbreite von 135 fs extrahiert

he Gleichung 5.13). Als Radien in 5.13 wurden die zu den Fragmentenergien zugehörigen Maximalradien $R(v, J)$, die durch Gleichung 5.14 gegeben sind, benutzt. Die Anpassfunktion ist also

$$f_{\text{Anpaß}}(x) = \sum_{v=8}^{16} c(v) \left(\sum_{J=0}^8 p(v, J) \frac{x^2}{R(v, J) \sqrt{R(v, J)^2 - x^2}} \right). \quad (5.36)$$

Die Wichtungskoeffizienten $c(v)$ waren dabei die Anpassparameter. $p(v, J)$ steht für die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus, die durch

$$p(v, J) = (2J + 1) \times \exp \left(\frac{E(v, 0) - E(v, J)}{k_B T(v)} \right) \quad (5.37)$$

gegeben sind. Darin sind die $E(v, J)$ die Eigenenergien der entsprechenden rovibronischen Niveaus, und $T(v)$ sind die Besetzungstemperaturen der Rotationsniveaus (Abb. 5.5.b).

Die Anpassfunktion wurde anschließend noch mit einer der Breite des Molekülstrahls entsprechenden Gaußfunktion gefaltet, um der durch die endliche Breite des Molekülstrahls bedingten geringeren Auflösung Rechnung zu tragen. Das Ziel der Anpassprozedur ist al-

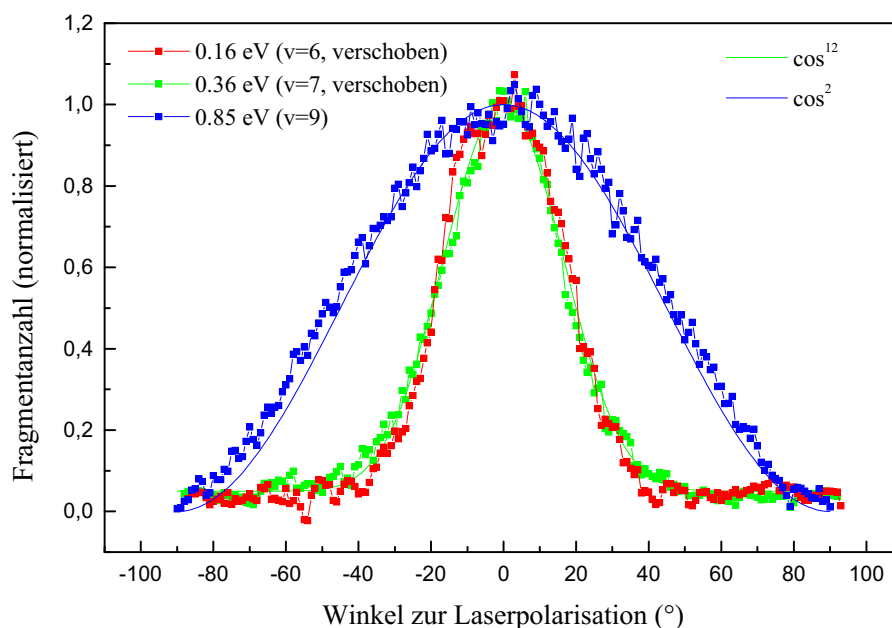


Abbildung 5.21: Vergleich der Winkelverteilungen bei Dissoziationsenergien von 0,16 eV, 0,36 eV und 0,85 eV. Die Kurven entstammen der gleichen Messung wie in 5.20

so, die Abweichung zwischen der mit der Gaußfunktion gefalteten Anpaßfunktion und der Schnittfunktion im x -Wertebereich von $R(8, 0)$ bis $R(16, 8)$ zu minimieren.

Der Anteil von Fragmenten höherer Energie kann dann bei dem Radius R höchster Energie, zu dem keine \cos^2 -Verteilung mehr vorzufinden ist, durch das Verhältnis der Anpaßfunktion zur Schnittfunktion an der Stelle R bestimmt werden.

Das Verfahren ist äquivalent zu dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen „Schälverfahren“. Aufgrund der nahezu gleichen Winkelverteilungen der Fragmente von $v = 8..16$ kann der erste Schälschritt bis zu der $v = 8$ entsprechenden Fragmentenergie vorgenommen werden.

Bei der Messung, die mit 1,0 mJ Pulsenergie aufgenommen wurde, gibt es in der Schnittfunktion noch ein weiteres Maximum noch niedrigerer Energie (0,16 eV), dessen Winkelverteilung stark von einer \cos^2 -Verteilung abweicht. Aufgrund der sehr schmalen Winkelverteilung des Maximums nächst höherer Energie bei 0,36 eV, kann die Anzahl der Fragmente mit einer Fragmentenergie von 0,36 eV auf dem 0,16 eV zuzuordnenden Radius vernachlässigt werden. Der Anteil höherenergetischer Fragmente kann daher wie bei 0,36 eV aus dem Verhältnis von der Anpaßfunktion und der Schnittkurve in Abb. 5.20 bei 0,16 eV bestimmt werden.

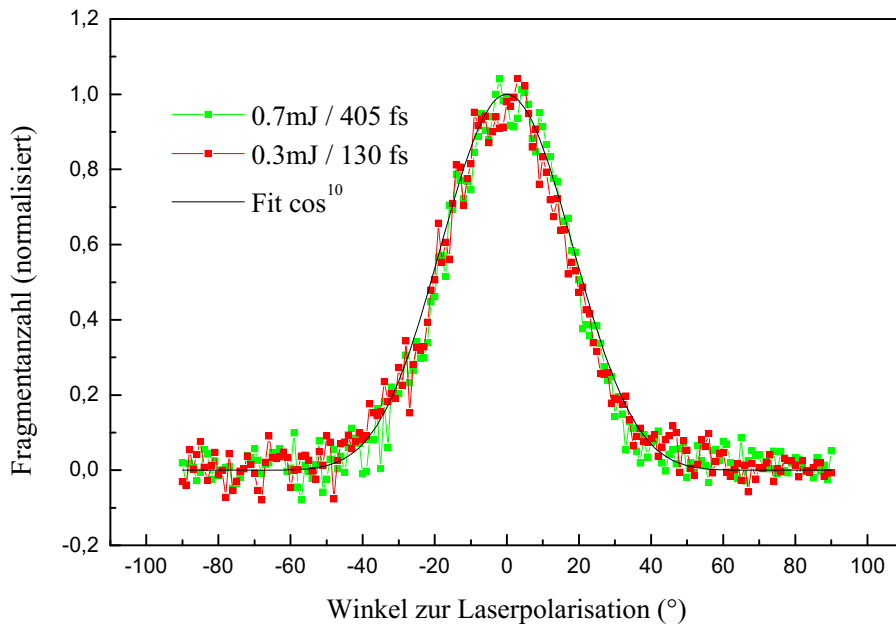


Abbildung 5.22: Vergleich der Winkelverteilung der Photofragmente von $v = 6$ bei vergleichbarer Spitzenintensität und unterschiedlicher Pulslänge. Die dargestellten Winkelverteilungen entstammen Messungen, die bei Pulsenergien von 0,7 mJ und 0,3 mJ bei Pulslängen von 405 fs respektive 130 fs aufgenommen wurden.

In Abb. 5.21 sind die Winkelverteilungen der Fragmente zu verschiedenen Fragmentenergien dargestellt. Die Winkelverteilung bei 0,85 eV ist geringfügig „breiter“ als die zum Vergleich eingezeichnete \cos^2 -Kurve. Bei niedrigeren Pulsenergien ist keine Abweichung von einer \cos^2 -Winkelverteilung mehr festzustellen. Dies weist darauf hin, daß die leichte Verbreiterung bei $v = 9$ auf den Sättigungseffekt zurückzuführen ist. Die Dissoziation von $v = 9$ vollzieht sich schon zum größten Teil in der Vorderflanke des Laserpulses. Weil sich Rotationsbewegungen auf einer Zeitskala von 400 fs abspielen, ist eine Librationsbewegung² aufgrund des Dipoldrehmoments auf die Molekülachsen hier unwahrscheinlich. Diese könnte auch zu einer Verbreiterung der Winkelverteilung aufgrund der höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Umkehrpunkten der Librationsbewegung führen. Librationsbewegungen von kleinen Molekülen in Laserfeldern aufgrund des Dipoldrehmoments werden in [Her95] und in [Suk98] diskutiert.

Bei niedrigeren Fragmentenergien verschmälert sich die Winkelverteilung der Photofragmente deutlich. Die Ursache hierfür ist hauptsächlich die progressive Abhängigkeit der Dis-

²Rotationsschwingungsbewegung

soziationswahrscheinlichkeit niedriger Vibrationsniveaus von der effektiven auf das Molekül wirkenden Intensität. Dies konnte durch 3-dimensionale numerische Rechnungen bestätigt werden [Ata97].

Um den eventuellen Effekt der Ausrichtung der Muttermoleküle im Laserfeld durch das induzierte Dipolmoment abschätzen zu können, sind in Abb. 5.22 die Winkelverteilungen bei vergleichbaren Spitzenintensitäten aber zwei unterschiedlichen Pulslängen aufgetragen. Dabei entspricht die längere der beiden Pulslängen etwa der zeitlichen Dauer einer Rotationsperiode der H_2^+ -Moleküle im am häufigsten besetzten Rotationszustand $J = 1$, während die zum Vergleich aufgetragene Messung bei etwa einer drei mal kürzeren Pulslänge aufgenommen wurde. Wäre der Effekt der Dipolausrichtung der Moleküle im Lichtfeld groß, dann würde man eine stärkere Ausrichtung erwarten, wenn die Moleküle länger dem Drehmoment ausgesetzt wären. Man erhält aber nahezu gleiche Winkelverteilungen. Dies unterstreicht, daß die Hauptursache der Verschmälerung der Winkelverteilung in der nichtlinearen Abhängigkeit der Dissoziationswahrscheinlichkeit liegt. Bei $v = 9$ sind die Fragmente bei-

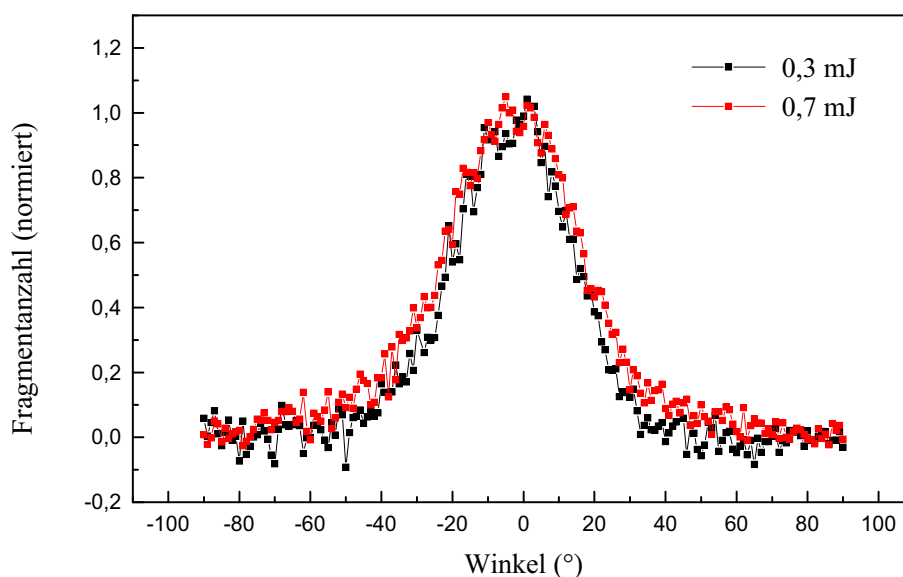


Abbildung 5.23: Vergleich der Winkelverteilung der Photofragmente von $v = 6$ mit unterschiedlichen Pulsenergien von 0,7 mJ und 0,3 mJ bei gleicher Pulslänge.

der Messungen \cos^2 -verteilt. Damit kann auch ausgeschlossen werden, daß Sättigungseffekte bei niedrigeren Fragmentenergien eine Rolle spielen, da bei $v = 9$ die Wirkungsquerschnitte der Photodissoziation maximal sind. Somit ist sichergestellt, daß eine eventuelle stärkere Ausrichtung der Moleküle nicht durch Sättigung bei der Messung mit längerer Pulsdauer kompensiert wird.

In Abb. 5.23 sind die Winkelverteilungen niederenergetischer Fragmente von Messungen gleicher Pulslänge aber unterschiedlicher Pulsenergie und damit auch verschiedener Intensität miteinander verglichen. Bei höherer Intensität ist eine breitere Winkelverteilung zu beobachten. Dies widerspiegelt, daß die untere Potentialbarriere im LIP-Bild bei der Messung höherer Intensität unter größeren Winkeln schon in den energetischen Bereich von $v = 6$ abgesenkt wird. Damit erhält man schon unter größeren Winkeln eine signifikante Photodissoziationswahrscheinlichkeit.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß zur qualitativen Interpretation der Winkelverteilungen der Photofragmente lediglich die nichtlineare Photodissoziationswahrscheinlichkeit bei verschiedenen Bindungsenergien des H_2^+ herangezogen werden muß. Der Effekt der Ausrichtung der Muttermoleküle trägt zur Winkelverteilung der Photodissoziationsfragmente bei den Messungen mit Pulsen im Sub-Pikosekundenbereich im hier untersuchten Intensitätsbereich höchstens marginal bei, und ist daher als klein abzuschätzen.

5.4 Messung mit fs-Pulsen bei 392 nm

Die Projektion der Photofragmente bei der Wellenlänge von 392 nm ist im Vergleich zu der im vorangehenden Abschnitt diskutierten Fragmentprojektion bei 785 nm in Abb. 5.24 dargestellt. Mit der doppelten Photonenenergie bilden sich die lichtinduzierten Potentiale unter weiterer Verschiebung der Potentialkurven des H_2^+ . Damit rücken Vibrationsniveaus mit höherer Bindungsenergie in den nahen Bereich der Potentiallücke. $v = 5$ befindet sich energetisch dicht unter dem Kreuzungspunkt. Ein Teil der höheren Photonenenergie wird also dazu verwendet, daß tiefer liegende Vibrationsniveaus schon bei moderater Intensität hohe Dissoziationsraten aufweisen. Desweiteren führt die höhere Photonenenergie zu einer Zunahme der Fragmentenergien, was in Abb. 5.24 durch die Vergrößerung des Projektionsbildes der Fragmente deutlich wird. Außerdem formiert sich die Kreuzung bei kleineren Kernabständen.

Aus dem in Abbildung 5.25 dargestellten, auf den Ionenstrom normierten Schnittbild durch Fragmentprojektion ist ersichtlich, daß die Dissoziationsrate auch hier bei den Vibrationsniveaus um den Kreuzungspunkt ($v = 5$ und $v = 6$) nur schwach intensitätsabhängig ist. Dagegen indiziert die starke Zunahme der Fragmentanzahl mit steigender Intensität bei $v = 4$ und $v = 3$ auch hier die mit steigender Intensität zunehmende Absenkung der unteren lichtinduzierten Potentialbarriere. Bei $v = 3$ ist ebenfalls wie schon bei den Messungen im Infrarotbereich eine Absenkung der Fragmentenergien zu beobachten.

Bei $v = 8$ weist die bei höherer Intensität etwas niedrigere Anzahl von Fragmenten auf den Stabilisierungseffekt hin.

Die Effekte sind hier kleiner als bei den Messungen mit 785 nm Wellenlänge, was sowohl apparative als auch physikalische Ursachen hat.

- Die geringere zur Verfügung stehende Pulsenergie von 0,2 mJ verlangt die Verkleinerung des Fokus, um vergleichbar hohe Spitzenintensitäten zu erreichen. Dies führt zu einem stärkeren Volumeneffekt und damit zur stärkeren Ausschmierung intensitätsspezifischer Effekte wie z.B. des Stabilisierungseffektes. Anteilsmäßig erhält man daher mehr Fragmente, die durch Photodissoziation bei niedriger Intensität entstehen, wo nichtlineare Effekte naturgemäß kleiner sind.
- Der mit dem experimentellen Aufbau vergleichsweise kleine erreichte Pulslängenunterschied zwischen 120 fs und 200 fs führt zu nichtlinearen Effekten in beiden gegenübergestellten Messungen. Deren Stärke ist aufgrund des relativ geringen Intensitätsunterschiedes nicht so verschieden, wie dies im Fall der Messungen im Infrarotbereich war.
- Die reduzierte Dissoziation der über der Kreuzung liegenden Vibrationsniveaus sollte aufgrund des sich bei niedrigeren Kernabständen formierenden bindenden lichtinduzierten Potentials stärker hervortreten (siehe Kapitel 2.1). Dem steht entgegen, daß die

Rotationstemperatur (siehe Abbildung 5.5.b) bei niedrigeren Vibrationsniveaus, bei denen der Stabilisierungseffekt hier erwartet wird, höher ist. Höhere Rotationsanregungen der Moleküle behindern jedoch teilweise den Stabilisierungseffekt [Aub93].

- Wenn das Verhältnis von Pulslänge zur Anstiegszeit des Lasers kleiner ist, dann wird der Stabilisierungseffekt besser zu beobachten sein. Der Stabilisierungseffekt wurde hier bei $v = 8$ beobachtet. Die Zeit einer Schwingungsperiode beträgt dann 26 fs, während die Zeit einer Schwingungsperiode bei $v = 11$, bei dem der Stabilisierungseffekt bei 785 nm beobachtet wurde, 36 fs ist. Die Messungen wurden jedoch bei etwa gleichen Pulslängen durchgeführt.
- Da sich der Kreuzungspunkt bei einem niedrigeren internuklearen Abstand befindet, werden z.B. zur Absenkung der lichtinduzierten unteren Potentialbarriere bei höheren Photonenenergien höhere Intensitäten benötigt [Giu92]. Dies liegt an dem bei kleineren Kernabständen anzutreffenden kleineren Übergangsdipolmoment (siehe Abschnitt 2.1). Man vergleiche dazu auch die Intensitätsabhängigkeit der lichtinduzierten Potentiale bei 785 nm (Abb. 5.19) und bei 392 nm (Abb. 5.26).

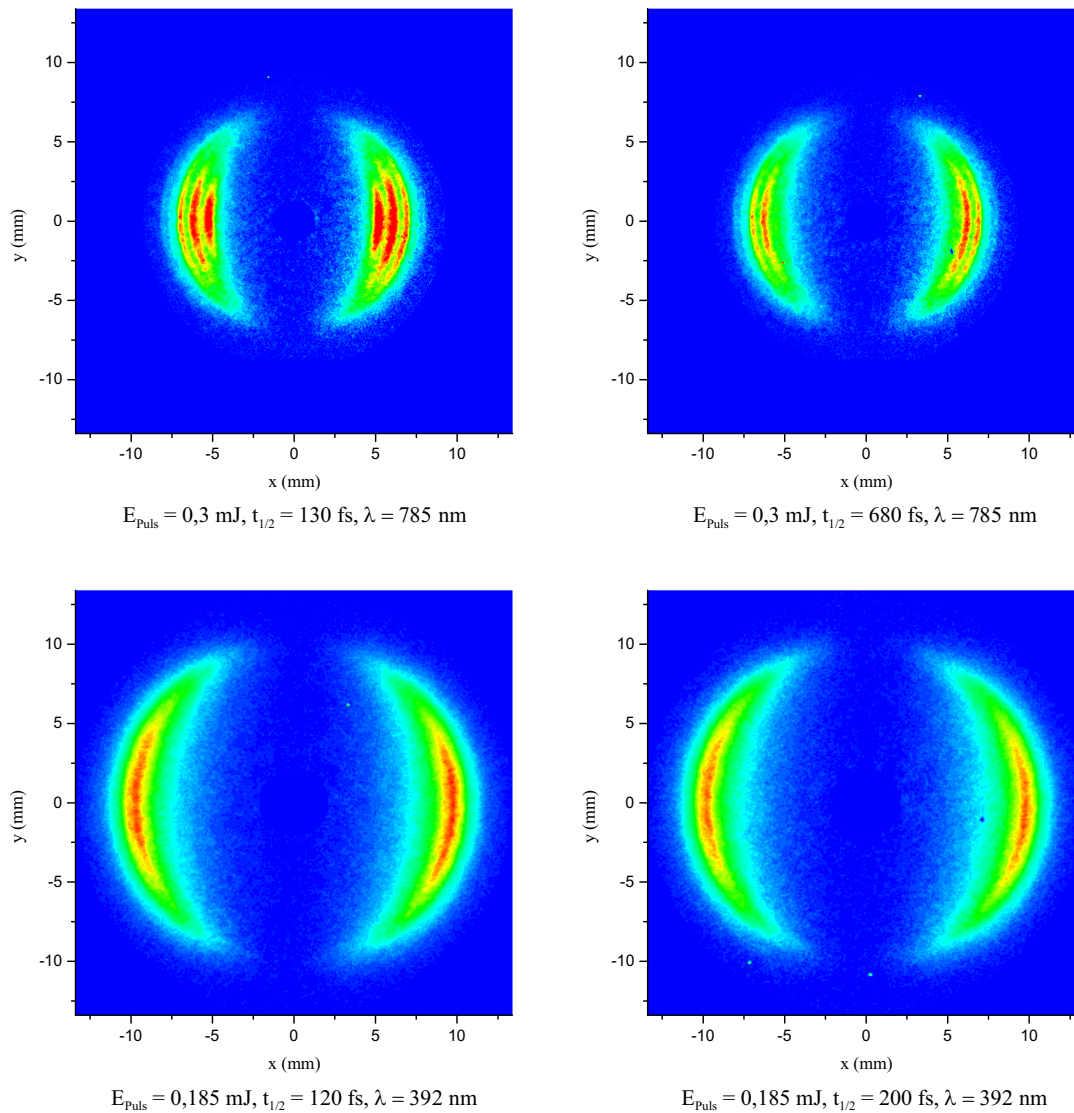


Abbildung 5.24: Zweidimensionale Projektion der Impulsverteilung der Photofragmente bei einer Wellenlänge von 392 nm im Vergleich zu 785 nm. Es werden jeweils zwei Messungen mit gleicher Fluenz aber unterschiedlicher Pulsänge nebeneinander dargestellt. Der Fokusbereich betrug bei den Experimenten mit einer Wellenlänge von 785 nm $108 \mu\text{m}$ und bei 392 nm $56 \mu\text{m}$.

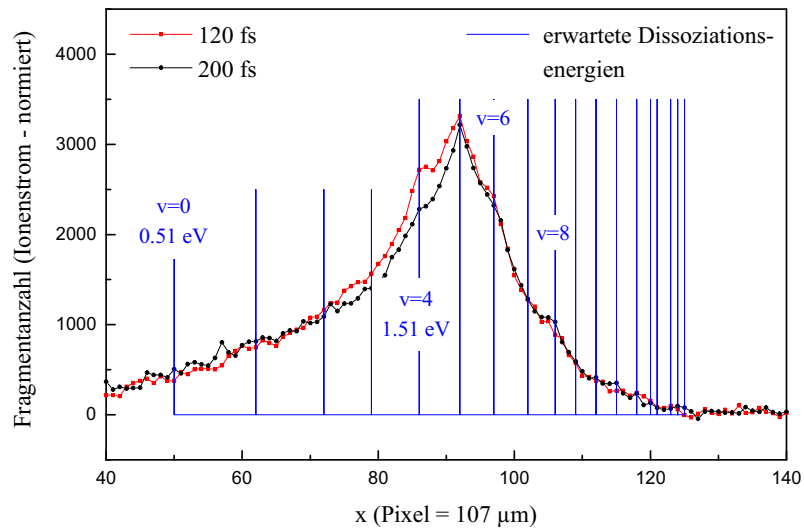


Abbildung 5.25: Vergleich der Schnitte durch die Photofragmentprojektion in Abb. 5.24 bei einer Wellenlänge von 392 nm.

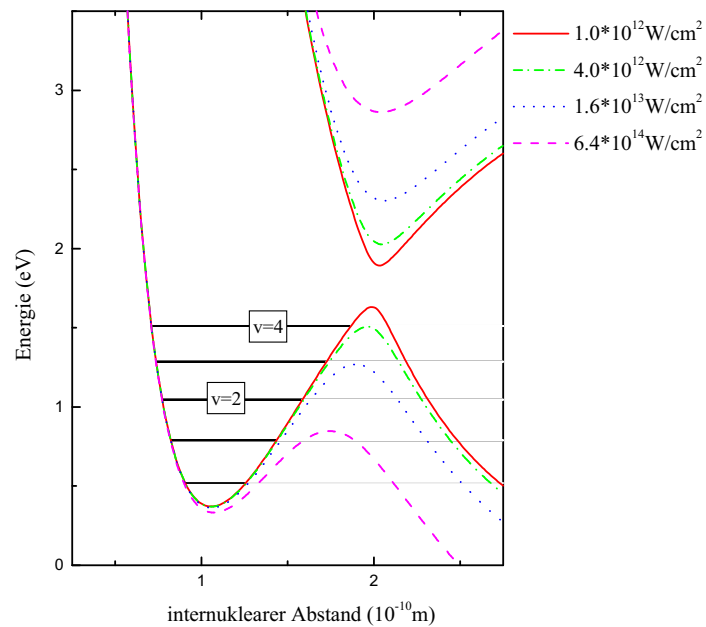


Abbildung 5.26: Lichtinduzierte Potentiale bei einer Wellenlänge von 392 nm für verschiedene Intensitäten

Kapitel 6

Ausblick

Die in dieser Arbeit erstmals an H_2^+ durchgeführten Experimente in intensiven Laserfeldern stellen einen kleinen Schritt der Erkenntnisgewinnung über die Wechselwirkung von Molekülen in intensiven Laserfeldern dar. Darüber hinaus sollte langfristig die aktive zielgerichtete Beeinflussung chemischer Reaktionen z.B. unter Ausnutzung lichtinduzierter Potentiale angestrebt werden. Um dies zu erreichen, sind viele Zwischenschritte nötig, von denen hier einige aufgezeigt werden sollen.

Den quantitativen Unterschieden bzgl. der Mehrphotonendissoziation, die hier im Vergleich zu Experimenten an H_2 anderer Autoren gefunden wurden, könnte durch Neutralisierung des H_2^+ -Strahls nachgegangen werden. Ebenso ist der Nachweis lichtinduzierter Potentiale an anderen Molekülen aufgrund ihrer jeweiligen Besonderheiten sinnvoll. Durch die Detektion geladener Photofragmente könnte bei noch höherer Intensität die dissoziative Ionisierung (Coulomb-Explosion) erstmalig am H_2^+ untersucht werden.

Die in dieser Arbeit gefundenen Winkelverteilungen der Photofragmente weisen auf eine höchstens marginale Ausrichtung der Moleküle vor der Dissoziation hin. Jedoch kann dies noch genauer durch ein Experiment mit zwei Pulsen gekreuzter Polarisierung untersucht werden. Dabei könnten Experimente mit Pulsen, die kurz im Vergleich zur Dauer einer Rotationsperiode des jeweiligen Moleküls sind, noch mehr Aufschluß über die Aspekte der Winkelverteilung geben. Dazu kann das vorhandene Lasersystem durch Austausch des Kompressor- und des Streckergitters durch Gitter mit jeweils größerer Gitterkonstante zur Erzeugung kürzerer Pulse (≈ 80 fs) umgerüstet werden.

Das mit kürzeren Oszillatorpulsen verbundene breitere Spektrum ermöglicht die Generierung beliebiger Pulsformen, womit deren Einfluß auf die Photodissoziation studiert werden könnte. Dies könnte erreicht werden, indem man eine LCD-Maske in die Fourierebene des Pulsstreckers einbringt, die Phase und Amplitude der spektralen Komponenten gezielt verändern kann.

Interessante Effekte ergeben sich bei der Wechselwirkung von Molekülen im zweifarbigem Lichtfeld. Am Beispiel des H_2^+ konnte mit Hilfe der Theorie lichtinduzierter Potentiale rechnerisch gezeigt werden, daß die Dissoziationsrate im Vergleich zur jeweiligen Einfarben-Dissoziation erheblich gesteigert wird, wenn Laserpulse zusammen mit deren zweiten oder dritten Harmonischen eingestrahlt werden. Außerdem sollte die Dissoziation von der relativen Phase der Pulse zueinander abhängen [Giu93], [Sha96], [Pos98]. Desweiteren müßte durch die Wahl der Phase der Laserpulse zueinander eine Vorzugsrichtung einstellbar sein, in die jeweils das neutrale Fragment fällt. In Referenz [Cha95] wird theoretisch gezeigt, daß über die Wahl der relativen Phase eines optischen Zweifarbenfeldes eine räumliche Trennung der Dissoziationskanäle $\text{HD}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{D}$ bzw. $\text{HD}^+ \rightarrow \text{D}^+ + \text{H}$ erreicht werden kann.

Literaturverzeichnis

- [Ass74] N. P. F. B. van Asselt, J. G. Maas und J. Los, Chem. Phys. **5**, 429 (1974)
- [Ata97] O. Atabek , Int. J. Quant. Chem. **65**, 617 (1997)
- [Aub92a] E. E. Aubanel, A. D. Bandrauk und P. Rancourt, Chem. Phys. Lett. **197**, 419 (1992)
- [Aub92b] E. E. Aubanel, J. M. Gauthier und A. D. Bandrauk, Phys. Rev. A **48**, 2145 (1993)
- [Aub93] E. E. Aubanel, A. Conjusteau und A. D. Bandrauk ,Phys. Rev. A **48**, R4011 (1993)
- [Ban82] A. D. Bandrauk und G. Turcotte, J. Chem. Phys. **77**, 3867 (1982)
- [Bat51] D. R. Bates, J. Phys. Chem. **19**, 1122 (1951)
- [Bau91] T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser und G. Gerber, Phys. Rev. Lett. **67**, 3753 (1991)
- [Bru94] R. Bruckmeier, C. Wunderlich und H. Figger, Phys. Rev. Lett. **72**, 2550 (1994)
- [Bru95] P. Brumer und M. Shapiro, Scientific American März 34 (1995)
- [Buc90] P. H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H. G. Muller und D. W. Schumacher, Phys. Rev. Lett. **64**, 1883 (1990)
- [Buc93] P. H. Bucksbaum und A. Zavriyev, Phys. Rev. Lett. **64**, 1883 (1990)
- [Car89] A. Carrington, I. R. McNab und C. A. Montgomerie, J. Phys. B **22**, 3551 (1989)
- [Cha88] J. D. Buck, D. H. Parker and D. W. Chandler, J. Phys. Chem. **92**, 3701 (1988)
- [Cha94] E. Charron, A. Giusti-Suzor und F. H. Mies, Phys. Rev. A **49**, R641 (1994)
- [Cha95] E. Charron, A. Giusti-Suzor und F. H. Mies, J. Chem. Phys. **103**, 7395 (1995)
- [Che95] Z. Chen, M. Shapiro und P. Brumer, J. Chem. Phys. **102**, 5683 (1995)

- [Che96] S. Chelkovski, A. Conjustean, J. Zuo und A. D. Bandrauk, Phys. Rev. A **54**, 3235 (1996)
- [Coh60] S. Cohen, J. R. Hiskes, R. J. Riddell Jr., Phys. Rev. Lett. **119**, 1025 (1960)
- [Coh92] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions* J. Wiley & Sons, New York (1992)
- [Dat97] A. Datta, S. Saha und S. S. Bhattacharyya, J. Phys. B **30**, 5737 (1997)
- [Dun65] G. H. Dunn, J. Phys. Chem. **44**, 2592 (1965)
- [Dun68] G. H. Dunn, Physical Review **172**, 172 (1968)
- [Fed75] M. V. Fedorov, O. V. Kudrevatova, V. P. Makarov und A. A. Samokhin, Opt. Comm. **13**, 299 (1975)
- [Fra99] L. J. Frasinski, J. H. Posthumus, J. Plumridge und K. Codling, Phys. Rev. Lett. **83**, 3625 (1999)
- [Geo77] T. F. George, I. H. Zimmerman, J.-M. Yuan, J. R. Laing und P. L. De Vries, Acc. Chem. Res. **10**, 449(1977)
- [Ger98] A. Assion, T. baumert, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber Science **282**, 919 (1998)
- [Giu92] A. Giusti-Suzor und F. H. Mies, Phys. Rev. Lett. **68**, 3869 (1992)
- [Giu93] E. Charron, A. Giusti-Suzor und F. H. Mies, Phys. Rev. Lett. **71**, 692 (1993)
- [Giu95] A. Giusti Suzor, F. H. Mies, L. F. Di Mauro, E. Charron und B. Yang, J. Phys.B **28**, 309 (1995)
- [Ham90] A. D. Hammerich, und R. Kosloff, J. Chem. Phys. **97**, 6410 (1992)
- [Her94] J. L. Herek, A. Materny, A. H. Zewail, Chem. Phys. Lett. **228**, 15 (1994)
- [Her95] B. Friedrich und D. Herschbach, Phys. Rev. Lett. **74**, 4623 (1995)
- [Hel99] H. Helm, Persönliche Mitteilung
- [Kas97] A. Kasper, Dissertation, Technische Universität, München (1997)
- [Ket86] „Spektroskopie an Heliumhydrid und am dreiatomigen Wasserstoffmolekül“, Dissertation, Ludwig-Maximilian-Universität, München (1986)
- [Koo87] W. Koot, W. J. van der Zande, und D. P. de Bruijn, Chem. Phys. **115**, 297 (1987)
- [Koo90] S. Koonin und D. C. Meredith, „Computational Physics“, Addison-Wesley (1990)

- [Loe90] H. J. Loesch und A. Remscheid, J. Chem Phys. **93**, 4779 (1990)
- [Loe94] H. J. Loesch und F. Stienkemeier, J. Chem Phys. **100**, 4308 (1994)
- [Lud97] J. Ludwig, H. Rottke und W. Sandner, Phys. Rev. A **56**, 2168 (1997)
- [Nak95] C. Zhu und H. Nakamura, J. Chem. Phys. **101**, 10630 (1994)
- [Nak98] C. Zhu und H. Nakamura, J. Chem. Phys. **108**, 7501 (1998)
- [Nor99] B. Nordén, Erweiterte Version der Pressemitteilung zur Verleihung des Nobelpreises für Chemie (1999)
- [Num95] R. Numico, A. Keller und O. Atabek, Phys. Rev. A **52**, 1298 (1995)
- [Num98] F. Chateaufneuf, T.-T. Nguyen-Dang, N. Ouellet und O. Atabek J. Chem. Phys. **108**, 3974 (1998)
- [Num99] R. Numico, A. Keller und O. Atabek, Phys. Rev. A **60**, 406 (1999)
- [Peg88] A. I. Pegarkov und L. P. Rapoport, Opt. Spectrosc. (UdSSR) **62**, (1987)
- [Pos98] J. H. Posthumus, J. Plumridge, L. J. Frasinski, K. Codling, A. J. Langley und P. F. Taday, J. Phys. B **31**, L985 (1998)
- [Pic91] M. Piché, Opt. Commun. **86**, 156 (1991)
- [Reb99] F. Rebentrost, Persönliche Mitteilung
- [Reg94] Operators Manual RegA Model 9000 Laser, Coherent
- [Rot96] H. Rottke, J. Ludwig und W. Sandner, Phys. Rev. A **54**, 2224 (1996)
- [Sha71] T. E. Sharp, Atomic Data **2**, 119-169 (1971)
- [Sha96] Y. L. Shao, D. J. Fraser, M. H. R. Hutchinson, J. Larson, J. P. Marangos und J. W. G. Tisch, J. Phys. B **29**, 5421 (1996)
- [Suk98] M. E. Sukharev und V. P. Krainov, JETP **86**, 318 (1998)
- [Tan85] D. J. Tannor und S. A. Rice, J. Chem. Phys. **83**, 5013 (1985)
- [Tel96] D. A. Telnov, Shih-I Chu, Chem. Phys. Lett. **225**, 223 (1996)
- [Tru99] C. Trump, H. Rottke und W. Sandner, Phys. Rev. A **60**, 3924 (1999)
- [Wal97] T. D. G. Walsh, F. A. Ilkov und S. L. Chin, J. Phys. B **30**, 2167 (1997)
- [Wal98] T. D. G. Walsh, F. A. Ilkov und S. L. Chin, F. Chateaufneuf und T. T. Nguyen-Dang, S. Chelkowski und A. D. Bandrauk, O. Atabek Phys. Rev. A **58**, 3922 (1998)

- [Wil84] J. Herrmann, B. Wilhelmi: „Laser für ultrakurze Lichtimpuls“, Physik-Verlag, Weinheim (1984)
- [Wun93] C. Wunderlich, V. Betz, R. Bruckmeier und H. Figger, J. Chem. Phys. **98**, 9362 (1993)
- [Wun94] C. Wunderlich, B. Witzel, R. Bruckmeier und H. Figger Can. J. Phys. **72** 1236 (1994)
- [Wun95] C. Wunderlich, „Licht-induzierte molekulare Struktur“, Dissertation, Ludwig-Maximilian-Universität, München (1995)
- [Wun96] C. Wunderlich, E. Kobler, H. Figger, and T. W. Hänsch, Phys. Rev. Lett. **78**, 2333 (1996)
- [Zar98] R. N. Zare, Science **279**, 1875 (1998)
- [Zav90] A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, H. G. Muller und D. W. Schumacher, Phys. Rev. A **42**, 5500 (1990)
- [Zew98] A. A. Scala, E. W.-G. Diau, Z. H. Kim und A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **108**, 7933 (1998)

Anhang A

Transmissionswahrscheinlichkeiten

Die Simulation des Experiments in 5.2 erforderte die Berechnung intensitätsabhängiger Wirkungsquerschnitte. Dies wurde durch die Bestimmung der Transmissionswahrscheinlichkeit eines Teilchens durch zwei sich kreuzende Potentialkurven realisiert. Die z.T. in [Nak98] korrigierten, nun mit genauen numerischen Rechnungen übereinstimmenden Formeln sollen hier der Vollständigkeit halber aufgeführt werden.

Bestimmung der Parameter a und b unter Verwendung diabatischer Potentiale:

$$a^2 = \frac{\hbar}{2m} \frac{F|F_1 - F_2|}{8V_x^3} \quad (\text{A.1})$$

$$b^2 = (E - E_x) \frac{|F_1 - F_2|}{4FV_x} \quad (\text{A.2})$$

Dabei sind die F_i die Steigungen am Kreuzungspunkt x_{Kreuz} der diabatischen Kurven:

$$F_i = \frac{dV_i}{dx}(R_{Kreuz}) \quad (\text{A.3})$$

$$F = \sqrt{|F_1 \cdot F_2|} \quad (\text{A.4})$$

a und b können auch aus den adiabatischen Potentialen gewonnen werden:

$$a^2 = \frac{(1 - \gamma^2)\hbar^2}{m(R_b - R_t)^2(E_b - E_t)^2} \quad (\text{A.5})$$

$$b^2 = \frac{1}{2} \frac{E - \left(\frac{E_b + E_t}{2}\right)}{E_b - E_t} \quad (\text{A.6})$$

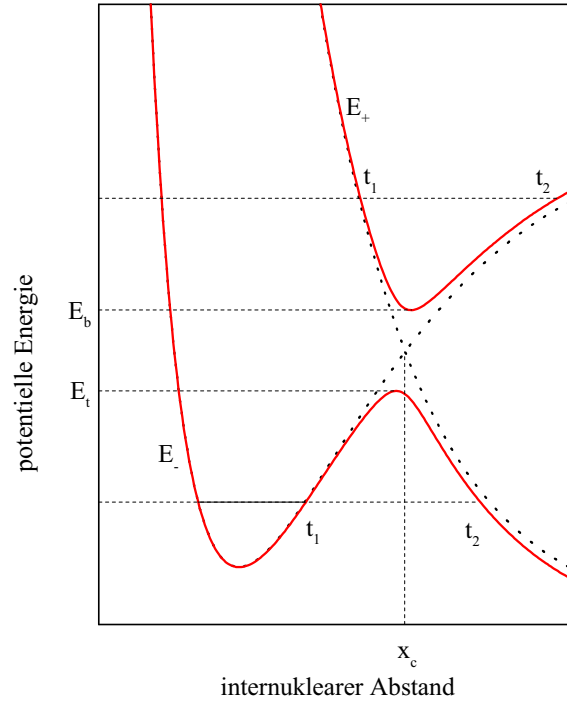


Abbildung A.1: Lichtinduzierte Potentialkurven des H_2^+ . Es werden die Größen zur Bestimmung der Parameter a und b aus den adiabatischen Potentialen erklärt.

mit

$$\gamma := \frac{E_b - E_t}{W_+ \left(\frac{R_b + R_t}{2} \right) - W_- \left(\frac{R_b + R_t}{2} \right)} \quad (\text{A.7})$$

R_b , R_t , E_b und E_t sind durch A.1 erklärt.

Tunnelfall $E \leq E_t$:

$$P_{12} = \frac{B(\sigma_c/\pi)e^{-2\delta}}{[1 + (g/4)B(\sigma_c/\pi)e^{-2\delta}]^2 + B(\sigma_c/\pi)e^{-2\delta}} \quad (\text{A.8})$$

Dabei ist

$$g := \frac{2a}{1 + a}, \quad (\text{A.9})$$

$$\delta := \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} \sqrt{E_1(R) - E(r)} dR, \quad (\text{A.10})$$

$$B(X) := \frac{2\pi X^{2X} e^{-2X}}{X\Gamma^2(X)}, \quad (\text{A.11})$$

$$\sigma_c := \sigma \left(1 - 0,32 \times 10^{-\frac{2}{a^2}} e^{-\delta} \right) \quad (\text{A.12})$$

und

$$\sigma := \frac{\pi}{16a|b|} \frac{\sqrt{6 + 10\sqrt{1 - b^{-4}}}}{1 + \sqrt{1 - b^{-4}}} \quad (\text{A.13})$$

Lücke $E_t < E < E_b$:

$$P_{12} = \frac{W^2}{1 + W^2} \quad (\text{A.14})$$

Hierbei ist

$$W = \frac{g_3}{a^{\frac{2}{3}}} \int_0^\infty \cos \left(\frac{t^3}{3} - \frac{b^2}{a^{\frac{2}{3}}} t - \frac{g_1}{a^{\frac{2}{3}}} \frac{t}{g_2 + a^{\frac{1}{3}} t} \right) dt \quad (\text{A.15})$$

mit

$$g_1 = \frac{a - 3b^2}{a + 3} \sqrt{1,23 + b^2}, \quad (\text{A.16})$$

$$g_2 = 0,61\sqrt{2 + b^2} \quad (\text{A.17})$$

und

$$g_3 = 1 + \frac{0,38}{a^2} (1 + b^2)^{(1,2-0,4b^2)} \quad (\text{A.18})$$

$E > E_b$:

$$P_{12} := \frac{4 \cos^2 \psi}{4 \cos^2 \psi + \frac{p^2}{1-p}} \quad (\text{A.19})$$

Hier ist

$$p := \exp \left(-\frac{\pi}{4ab} \sqrt{\frac{2}{1 + \sqrt{1 - g_5 b^{-4}}}} \right), \quad (\text{A.20})$$

$$g_5 := 0,72 - 0,62a^{1,43}, \quad (\text{A.21})$$

und

$$\psi := \sigma + \frac{\delta}{\pi} - \frac{\delta}{\pi} \ln \left(\frac{\delta}{\pi} \right) + \frac{\pi}{4} - g_6 \quad (\text{A.22})$$

Dabei ist

$$g_6 := \frac{0,23\sqrt{a}}{\sqrt{a} + 0,75} 40^{-\sigma}, \quad (\text{A.23})$$

$$\delta := \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} \sqrt{E(R) - E_2(r)} dR \quad (\text{A.24})$$

und

$$\delta := \frac{\pi}{16a|b|} \frac{\sqrt{6 + 10\sqrt{1 - b^{-4}}}}{1 + \sqrt{1 - b^{-4}}} \quad (\text{A.25})$$

Anhang B

Bei Phys. rev. Lett. veröffentlichter Artikel

Der nachfolgend wiedergegebene Artikel wird am 04. Dezember 2000 bei Physical Review Letters erscheinen.

Dissociation Dynamics of H_2^+ in Intense Laser Fields: Investigation of Photofragments from Single Vibrational Levels

K. Sändig, H. Figger, and T. W. Hänsch

Max Planck Institut für Quantenoptik, Hans-Kopfermann-Strasse 1, D-85740 Garching bei München, Germany

(Received 19 April 2000)

We present a photodissociation experiment on H_2^+ with ultrashort laser pulses (≥ 130 fs) at peak intensities of $\leq 1.5 \times 10^{14}$ W/cm². Since in an ion beam setup H_2^+ is produced in a discharge source spatially separated from the light interaction zone interference with neutral H_2 can be excluded in the interpretation. As the beam setup allows a high energy resolution of photofragments, effects predicted by the light induced potential theory can be tested in detail. The one-photon trapping effect was detected and the angular distributions of fragments from single vibrational levels were measured. Fragment energy spectra deviate strongly from those obtained by experiments on H_2 .

PACS numbers: 33.80.Gj, 42.50.Hz, 82.50.Fv

Exciting nonlinear effects as above threshold ionization and dissociation were discovered when molecules were exposed to high intensity femtosecond laser fields during the last decade. Investigating the fragment energies of small molecules like H_2^+ , D_2^+ , and Na_2 in such high laser fields as 10^{13} to 10^{15} W/cm², different nonlinear dissociation effects are discernible [1–4]. These include dissociation by one photon and more photons ($\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}^+$), and the ionization-dissociation effect known as Coulomb explosion ($\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + e^-$). For small light intensities the dissociation rate is linear with intensity and is well described by Fermi's golden rule (FGR), whereas at higher intensities up to 10^{14} W/cm² the light induced potential (LIP) theory explains the nonlinear dissociation behavior [5]. In LIP the light field is treated equivalent to inner molecular potentials in the Hamiltonian.

However, so far all related experimental work has been done on neutral H_2 [1,2] or on H_2^+ generated by a laser prepulse [3]. In the first case it is assumed that H_2^+ is formed in a very fast ionization process at the leading edge of the pulse. The interpretation of the dissociation process mostly neglects the influence of the ionization process. In fact, the independence of the two processes cannot be experimentally controlled and the exact temporal evolution of the two processes involved is still a subject of investigation. Recent calculations show that the photoionization process has strong influence on the subsequent dissociation [4]. Furthermore in the prepulse experiments only a part of H_2 is ionized to H_2^+ [6].

LIP gives distinct predictions for the dissociation rates of different vibrational levels, such as bond softening for lower vibrational levels (enhanced dissociation) and stabilization for higher vibrational levels (reduced dissociation) [5].

We performed an ion beam experiment on H_2^+ , which determines its nonlinear dissociation rate directly, since there is no nonlinearity originating from the optical ionization process. The populations of the different vibrational levels of H_2^+ were separately experimentally determined. Furthermore, a sufficiently high momentum and angular

resolution of the photofragments yield exact information about the dissociation of single vibrational levels. In particular, our observed fragment energy spectrum deviates strongly from measurements done on H_2 before [1,2]. A part of this work was already reported as conference proceedings [7].

In our experiment, H_2^+ ions have been produced in a dc electric discharge ion source. An ion beam was extracted, accelerated to 11.1 keV, and then mass selected in a sector magnetic field. After strong collimation the monochromatic H_2^+ beam was crossed by the focused laser beam at a right angle. Laser pulses of a chirped pulse amplification laser system with a repetition rate of 1 kHz at various pulse energies up to 1.0 mJ were focused by a hollow mirror. We used a glass reflex of the laser beam for measuring the intensity distribution in the focus with a pinhole of 1 μm diameter. Our focus diameters were greater than the height of the rectangular molecular ion beam (50 μm) and Rayleigh lengths were large compared to the width of the molecular beam (300 μm) which reduced the intensity volume effect.

The neutral dissociation fragments H originating from the dissociation channel $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}$ were projected onto a two-dimensional microchannel plate-detector screen positioned at a distance of 80 cm behind the interaction region. The screen was read out by a charge-coupled device camera. Fragments from a single vibrational level lie spatially distributed on a sphere which expands on its way to the screen and generates a circularly shaped pattern when projected on the screen (Fig. 1). Thus we get the two-dimensional momentum projection of the fragments (Fig. 1). Choosing the laser polarization axis perpendicular to the axis of the molecular beam, the projection contains full information about the three-dimensional momentum distribution of the photofragments. The energy resolution $\Delta E/E$ we achieved was about 1%. Undissociated H_2^+ molecules were deflected by an electric field into a Faraday cup. In order to account for small fluctuations we recorded the H_2^+ -ion current on that Faraday cup as a measure of the number of molecules in the laser focus

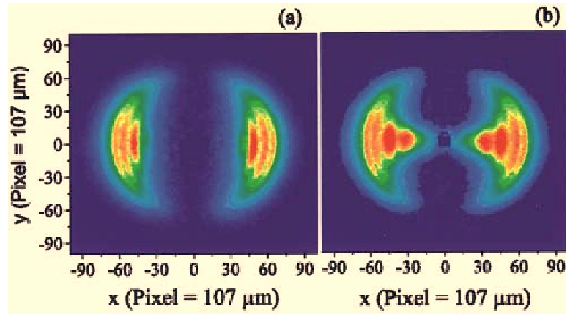


FIG. 1 (color). Two-dimensional momentum projection of neutral photofragments at a pulse energy of 1.0 mJ and a wavelength of 785 nm. (a) $\tau = 575$ fs, $I_0 = 3.5 \times 10^{13}$ W/cm²; (b) $\tau = 135$ fs, $I_0 = 1.5 \times 10^{14}$ W/cm².

during a measurement. These time integrals of the beam current were used for normalization of the measured fragment distribution.

Experiments with low intensity pulses (harmonics of a Nd:YLF laser, $\tau = 300$ ns, $I_0 \leq 2 \times 10^6$ W/cm²) at wavelengths of 527 and 263.5 nm were carried out to determine the population of rovibrational levels $v > 3$ of the H_2^+ molecules in the beam. Computational simulations of the dissociation spectra were carried out starting with a rovibrational population corresponding to the formation process of H_2^+ by electron impact ionization [8] of H_2 in the ion source and using calculated photodissociation cross sections according to [9]. Only small variations of the population assumed had to be done to fit the experimental curves.

Our interpretation of the experimental results takes only the electronic ground state ($1s\sigma_g$) and the first excited state ($2p\sigma_u$) of H_2^+ into account, since the transition moment coupling them is large and higher electronic states are energetically well separated [5]. In order to investigate nonlinear dissociation rates as expected from the LIP we compare measurements recorded with equal pulse energies but different pulse lengths and therefore different intensities. The molecules move only 1 μ m during a pulse length of 1 ps. The movement can therefore be considered as frozen on the length scale of the focus diameter. This means the probability for the molecules to be in the focus and the photon fluence they experience are independent of the pulse length. According to FGR, the dissociation results are expected to be equal including saturation effects. Nonlinear optical dissociation probabilities manifest themselves as deviations between measurements recorded at different pulse lengths with equal pulse energies. Pulse lengthening was accomplished by chirping the pulses. No differences showed up between results using lengthened pulses with up or down chirp.

One important experimental result is that the number of fragments from $v = 9$ normalized on the H_2^+ -ion current is almost independent of the laser pulse length, i.e., the intensity, where the pulse energy is held constant

(Figs. 3a–3c). In fact, FGR and LIP predict almost the same dissociation rate for levels just above the crossing (Fig. 2) [10]. The Franck-Condon overlap between the vibrational wave function and the continuum wave function is at its maximum here. In the LIP picture, $v = 9$ lies in the gap between the two light induced potential curves. This yields a transition probability for a wave packet to cross the gap close to unity [10]. Neither trapping nor bond softening should occur. Therefore almost all molecules from $v = 9$ in the focus dissociate also according to LIP.

The dissociation rate of the low vibrational levels ($v = 6, 7$) is strongly enhanced in the shorter pulse, i.e., higher intensity measurements (Figs. 3a–3c). This is due to the bond-softening effect, i.e., the lowering of the lower light induced potential barrier leads to a progressive growth of the dissociation probability with increasing intensity. In addition the lower potential well also becomes wider with growing light intensity. Consequently the energetic spacing between vibrational levels decreases. Thus the higher the intensity the lower their eigenvalues. This explains the striking shifts of the fragment energies from $v = 6, 7$ (Figs. 3a–3c) with increasing intensities.

Franck-Condon factors for the vibrational levels above the resonance case $v = 9$ and in the LIP picture above the gap, as for $v = 10, 11$, are also quite large [10]. Therefore already at intermediate light intensities, the dissociation rate is large here. With the intensity further increasing, molecules tend to follow the adiabatic path and therefore can get trapped in the higher light induced molecular potential. As a consequence, dissociation rates decrease with increasing intensity. This can be observed in our measurements recorded at 0.3 mJ ($I_0 = 2.5 \times 10^{13}$ W/cm²) (Fig. 3a). In the shorter pulse, i.e., higher intensity measurement, we measured a lower number of fragments from $v = 12$ and 13 indicating a smaller dissociation rate than at lower intensity.

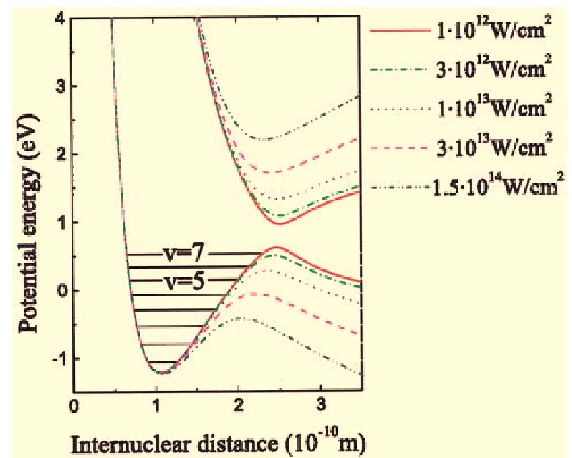
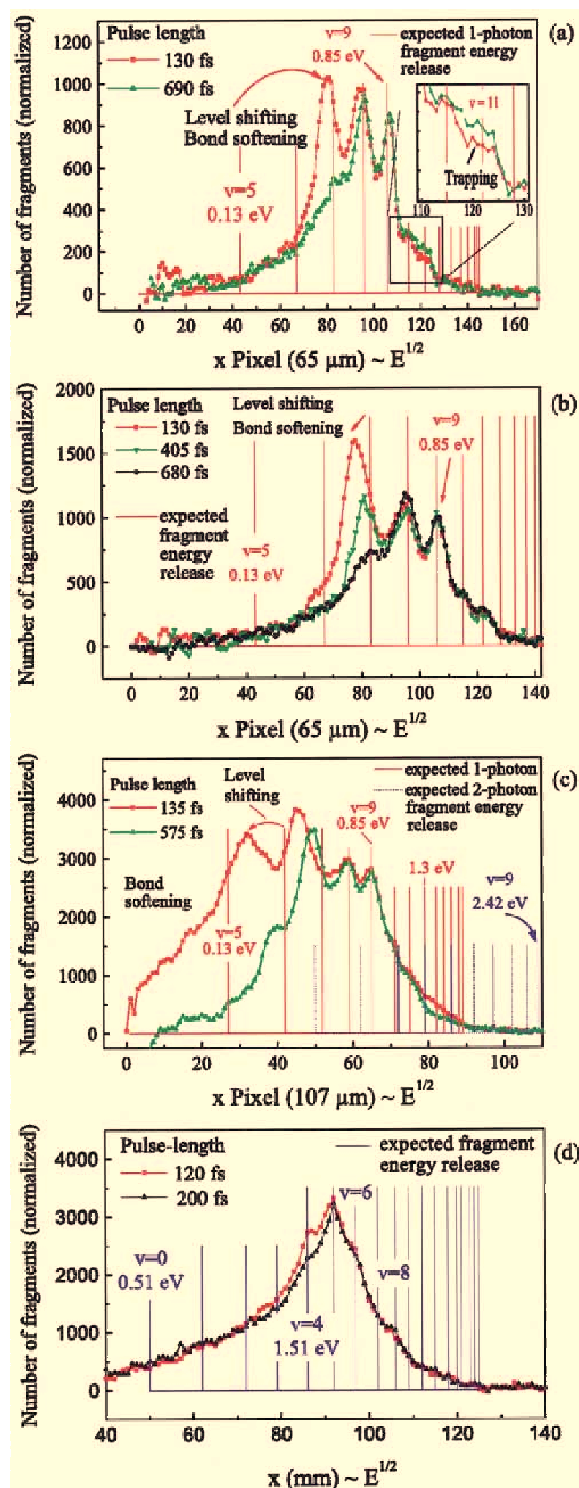


FIG. 2 (color). Dressed potentials of H_2^+ at a wavelength of 785 nm.



In Fig. 3b the sensitivity of the trapping effect towards intensity is demonstrated: three measurements recorded at 0.5 mJ with three different pulse lengths, i.e., intensities are compared. The ones with 130 and 680 fs show no significant deviations of the number of fragments from high vibrational levels whereas at 405 fs the number of fragments from $v = 11$ is lower. This can be explained in the following way: with further increasing light intensity, as in the case of 130 fs, the minimum of the upper light induced potential well rises above the energy of some vibrational quantum numbers making them nonbonding. As a consequence, trapping is no longer observed. Other possible reasons for the destruction of the trapping are rotational excitations at higher intensities [11].

If the rise time of the pulse is longer, e.g., 680 fs in Fig. 3b, the molecules are exposed to lower intensities for a rather long time. Therefore, they follow the diabatic path for a long time until the intensity is high enough for the trapping mechanism to become efficient [12]. As a result, the measurements recorded with 0.5 mJ at pulse lengths of 130 and 680 fs and the number of fragments of the concerned levels are equal because the trapping no longer takes place for the two reasons mentioned above (see Fig. 3b). However, in the measurement recorded with the same pulse energy at an intermediate pulse length of 405 fs some trapping seems to persist.

In Fig. 3c our highest intensity measurements (1.5×10^{14} W/cm²) are shown. A higher number of fragments shows up in the higher intensity measurement in the fragment energy release range between 1.3 and 1.5 eV (see Fig. 3c). Here, the nonlinear process involved is three-photon absorption followed by one-photon emission, resulting in net two-photon absorption. Similar to the one-photon channel, here the fragment energy releases from $v = 4, 5$ are shifted down. We do not detect as many fragments due to two-photon absorption as in experiments starting from neutral H₂ at comparable laser intensities (Fig. 3c) [2]. Since our population distribution of the vibrational levels of H₂⁺ does not differ much from that expected after ionization of H₂ by a laser pulse, the reason for this has to be sought in the additional ionization process in the H₂ experiments.

In the H₂ experiments H₂⁺ is created only where the intensity is high enough for the multiphoton ionization. In that intensity region also multiphoton dissociation should occur then with a higher relative probability than in our experiment on H₂⁺. The same argument leads to the higher relative yield of one-photon fragments on H₂ experiments

FIG. 3 (color). Cut through the two-dimensional momentum projection of fragments at $y = 0$. The intensities given are maximum intensities in the focus in the respective short pulse measurements. (a)–(c) $\lambda = 785$ nm: (a) $E_{\text{pulse}} = 0.3$ mJ, $I_0 = 2.5 \times 10^{13}$ W/cm²; (b) $E_{\text{pulse}} = 0.5$ mJ, $I_0 = 4.2 \times 10^{13}$ W/cm²; (c) $E_{\text{pulse}} = 1.0$ mJ, $I_0 = 1.5 \times 10^{14}$ W/cm²; (d) $\lambda = 392$ nm, $E_{\text{pulse}} = 0.2$ mJ, $I_0 = 6 \times 10^{13}$ W/cm².

[4] from low vibrational levels, e.g., $v = 5$ compared to $v = 9$, where we detected the most fragments.

Additionally, we carried out experiments with frequency-doubled femtosecond pulses at 392 nm. Here the crossing lies between $v = 5$ and $v = 6$. Qualitatively we observe the same effects as at 785 nm (see Fig. 3d).

In order to obtain the angular distributions of the fragments of the vibrational levels above the crossing, we extract the distributions on a circle of the recorded momentum projection. They are found to be close to a \cos^2 -distribution at pulse energies ≤ 0.7 mJ. The effective intensity the molecules experience is proportional to the \cos^2 of the angle between the laser polarization and the internuclear axis. Therefore this confirms the observation we have already made concerning the energetic fragment distribution, that the dissociation rate grows nearly linearly with the intensity for high vibrational levels. The slightly broader distribution in the measurement recorded at 1.0 mJ (Fig. 4a) reflects the saturation of the photodissociation for vibrational levels in the vicinity of the avoided crossing (see Fig. 4a).

The fragment angular distributions of the low energetic fragments were obtained by subtracting the \cos^2 -fragment distribution of the high energetic fragments from the total measured distribution. They turn out to be much narrower

than \cos^2 (Fig. 4). This underlines the strong progressive nonlinear dependence of the photodissociation probability on the intensity for vibrational levels below the crossing. Thus, for a fragment energy release of 0.16 eV, which is attributed to $v = 6$, the angular distribution is slightly narrower than the one for 0.36 eV ($v = 7$). This can also be explained in terms of the nonlinear dissociation probability as predicted here by LIP theory: the closer the shifted levels to the gap between the two light induced potential curves the higher their dissociation probability. Since the $v = 7$ level is closer to the gap than the $v = 6$, the dissociation takes place for lower effective intensities, i.e., greater angles to the laser polarization for $v = 7$ than for $v = 6$. This qualitatively explains the widths observed in Fig. 4a.

Experimentally we have found equally narrow energetic angular distributions in measurements carried out with approximately the same spatial intensity distribution but different pulse lengths (see Fig. 4b). This means that the angular distribution does not crucially depend on the time the molecules interact with the laser field. The pulse length of 405 fs is comparable to one $J = 1$ rotational cycle of the H_2^+ molecule, the most populated rotational state here. This seems to indicate that, at least up to intensities in the 10^{13} W/cm² region used here, the alignment of the molecules does not play an important role for the angular distribution of the photofragments. However further investigations, e.g., using shorter pulses and double pulse experiments are necessary to finally clarify if alignment of the mother molecules plays a role.

We thank F. Rebentrost for making results of his computational work available to us and Ch. Wunderlich for discussion and advice.

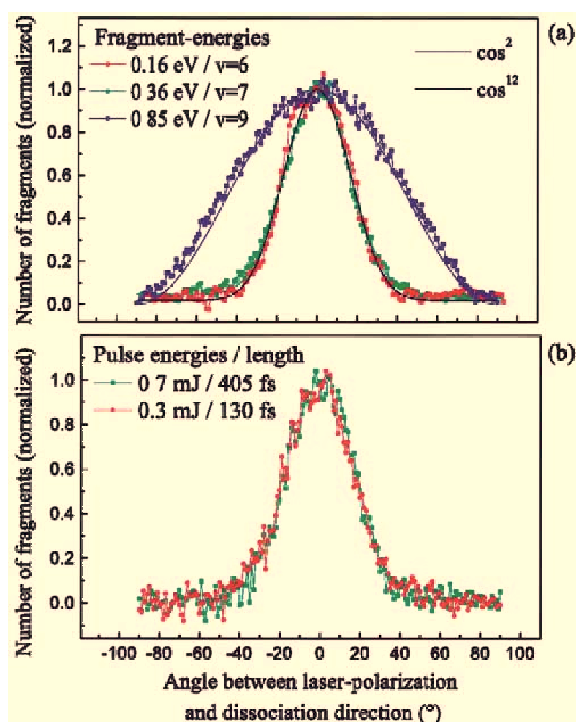


FIG. 4 (color). Angular distributions of the photofragments from measurements (a) for various fragment energy releases [measurement in Fig. 1(a)], (b) with pulse energies of 0.7 and 0.3 mJ and at pulse lengths of 405 and 130 fs, respectively, from $v = 6$.

- [1] P.H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H.G. Muller, and D.W. Schumacher, Phys. Rev. Lett. **64**, 1883 (1990).
- [2] L.J. Frasinski, J.H. Posthumus, J. Plumridge, K. Codling, P.F. Taday, and A.J. Langley, Phys. Rev. Lett. **83**, 3625 (1999).
- [3] J.D. Buck, D.H. Parker, and D.W. Chandler, J. Phys. Chem. **92**, 3701 (1988).
- [4] T.D.G. Walsh, F.A. Ilkov, S.L. Chin, F. Châteauneuf, T.T. Nguyen-Dang, S. Chelkovski, A.D. Bandrauk, and O. Atabek, Phys. Rev. A **58**, 3922 (1998).
- [5] A.D. Bandrauk, E. Aubanel, and J.M. Gauthier, *Molecules in Laser Fields* (Marcel Dekker Inc., New York, 1994).
- [6] P. Helm (private communication).
- [7] K. Sändig, H. Figger, C. Wunderlich, and T.W. Hänsch, *Proceedings of the XIV International Conference on Laser Spectroscopy, Innsbruck, 1999* (World Scientific, Singapore, 1999), p. 310.
- [8] W. Koot, W.J. van der Zande, and D.P. de Bruijn, Chem. Phys. **115**, 297 (1987).
- [9] G.H. Dunn, Phys. Rev. **172**, 1 (1968).
- [10] F. Rebentrost (to be published).
- [11] E.E. Aubanel, A. Conjusteau, and A.D. Bandrauk, Phys. Rev. A **48**, R4011 (1993).
- [12] A. Giusti-Suzor and F.H. Mies, Phys. Rev. Lett. **68**, 3869 (1992).

Danksagung

Als erstes geht mein Dank an Prof. Dr. T. W. Hänsch, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit am Max-Planck-Institut für Quantenoptik unter außergewöhnlich guten Arbeitsbedingungen durchführen zu können.

Meinem Betreuer Herrn Dr. Figger danke ich für die vielseitige Unterstützung für meine Arbeit.

Meinem “Ahnen“ Dr. Christof Wunderlich bin ich für die Einweisung in das Experimentieren mit der Molekülstrahlapparatur während eines mehrtägigem Aufenthaltes in Garching zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. Rebentrost bin ich für die Anfertigung von Simulationsrechnungen der Dissoziationswahrscheinlichkeit von H_2^+ unter den im Experiment verwendeten fs-Laserparametern dankbar.

Prof. Dr. Witte, Dr. Axel Kasper und Michael Jost danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die durch deren Diskussions- und Hilfsbereitschaft gekennzeichnet war.

Mein Dank gilt Herrn Wolfgang Simon, Herrn Karl Linner und Herrn Helmut Stehbeck für ihre engagierte Hilfe und ihre kompetente Herangehensweise technische Probleme zu lösen.

Bei Herrn Ertl und Herrn Strobl sowie den Mitarbeitern der Institutswerkstatt bedanke ich mich für die gewissenhafte Ausführung mechanischer Arbeiten.

Helmut Brückner half mir stets bei elektronischen und Computer-Problemen, wofür ich mich bei ihm bedanken möchte.

Ebenso danke ich Herrn Grote für seine Unterstützung in Computerfragen.

Astrid Müller und Thomas Schikarski tauschten häufig ihre Erfahrungen bei der Bewältigung von Problemen mit dem Spitfire Lasersystem mit mir aus. Außerdem stellten sie mir oft ihr UV-Faserspektrometer zur Verfügung. Dafür und für ihre Gesprächsbereitschaft auch über nichtphysikalische Themen bedanke ich mich bei ihnen.

Frau Gschwendtner und Frau Lechner sei hier für die Organisation nicht nur von Tagungsaufenthalten gedankt.

Bei den Mitarbeitern der Laserspektroskopie-Arbeitsgruppe bedanke ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und für die abwechslungsreichen Gespräche in den Mittagspausen.

Meiner Frau Anna und meinen Eltern gehört meine Dankbarkeit für ihre immer mit Selbstverständlichkeit erbrachte Unterstützung und Geduld.

Lebenslauf

| | |
|------------------------|---|
| 01. August 1970 | geboren in Chemnitz. |
| Sept. 1977 – Juli 1987 | Volksschule in Chemnitz. |
| Sept. 1987 – Juli 1989 | Erweiterte Oberschule in Chemnitz. |
| Sept. 1989 – Okt. 1989 | Arbeit im Drehmaschinenwerk Niles in Chemnitz. |
| Nov. 1989 – Sept. 1990 | Wehrdienst als Bausoldat in der Volksarmee der DDR. |
| Okt. 1990 | Beginn des Studiums der Physik an der Georg-August-Universität Göttingen. |
| Okt. 1993 – Juni 1994 | Studium an der University of Edinburgh, Großbritannien. Mitarbeit in der Arbeitsgruppe für angewandte Optik: Optische Bildverarbeitung mit einem Spatial light modulator. |
| Aug. 1994 – Jan. 1996 | Diplomarbeit am IV. Physikalischen Institut der Universität Göttingen bei Prof. R. G. Ulbrich. Thema: Optische Absorption von Galliumarsenid bei Bestrahlung mit intensiven ultrakurzen Lichtpulsen. |
| Feb 1996 | Diplom in Physik. |
| März 1996 – April 1996 | Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am IV. Physikalischen Institut der Universität Göttingen |
| Mai 1996 – Okt. 1996 | Mitarbeit an der Erstellung einer Studie über die Machbarkeit holographischer Displays mit Mikrospiegel-Arrays am Fraunhofer Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme in Dresden. |
| Dez. 1996 – Nov. 1999 | Promotion am Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Abteilung Laserspektroskopie bei Prof. T. W. Hänsch. |

